منشورات جامعة حلب
كلية العلوم



الفيزياء الذرية والجزيئية

الدكتور
محمد أنور بطل

لطلاب السنة الثالثة
قسم الفيزياء

مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية
١٤١٠ هـ - ١٩٨٩ م

بسم الله الرحمن الرحيم

المقدمة

يهدف علم الأطياف إلى دراسة البنية الذرية والجزيئية للذرات والجزيئات وذلك من خلال المعرفة الجيدة لميكانيك الكم والإلكترودايناميك ومقارنة نتائجهما النظرية مع المعرفة التجريبية الجيدة للذرات والجزيئات اي المعرفة الجيدة للإنتقالات الإلكترونية التي تحدث بين سويات الطاقة الذرية أو بين سويات الطاقة الإلكترونية الجزيئية أو سويات الطاقة الإهتزازية ، الدورانية الإهتزازية،الدورانية ويمكن الإستفادة بصورة واسعه من الفيزياء الذرية والجزئية في التطبيقات العملية الفيزيائية (منابع الإضاءة ، اللازر .....) أو في التطبيقات العملية الكيمائية (التحليل الطيفي الدقيق طيف نووي مغناطيسي سبين الكتروني .. طيف الأشعة تحت الحمراء ....) .

وهذا الكتاب الذي هو مدخل للفيزياء الذرية والجزيئية يتفق مع المنهاج الموضوع من قبل مجلس التعليم العالي لطلاب السنة الثالثة ف والسنة الرابعة ف لـ معروض بشكل مبسط ما أمكن وقائم على نتائج ميكانيك الكم وهو سيخدم طلاب السنة الثالثة والرابعة وكذلك طلاب الدراسات العليا في قسمي الفيزياء والكيمياء .

لقد تم تقسيم الكتاب إلى بابين يحوي الباب الأول كل ماهو متعلق بسويات الطاقة الذرية وكيفية الإنتقال بين هـــذه السويات وبالتالي دراسة الأطياف الذرية ثم يتطرق إلى تأثير الحقول الخارجية على الذرات منها تأثير الحقل المغناطيسي (مفعول زيمان — مفعول باش باك ...) .

أما الباب الثاني فيتضمن كيفية ايجاد الحدود الطيفية الإلكترونية الجزيئية ثم

سويات الطاقة المختلفة الإهتزازية ، الدورانية ، الإهتزازية الدورانية . ليس فقط للجزيئات ثنائية الذرة بل أيضاً للجزيئات متعددة الذرات كذلك تم دراسة كيفية الإنتقال بين السويات المختلفة في الجزيئات الإهتزازية والدورانية والإهتزازية الدورانية وبالتالي دراسة الأطياف الجزيئية وإيجاد قواعد الإصطفاء لكل حاله من الحالات في طيوف الإمتصاص والإصدار وكذلك في حالة تشتت رامان ، وبما أنه في حالة الطيوف الجزيئية لمعرفة الحدود الإلكترونية لابد من معرفة مسبقة لنظرية الزمر فقد خصصنا فصل صغير عن نظرية الزمر .

أخيراً أرجو الله أن أكون قد وفقت في عرض كتابي هذا وحققت الغاية المرجوه منه وهنا لابـــد من ان أقدم جزيل شكـــري لكل من ساهم في انجاز هذا الكتاب والله ولي التوفيـــق .

المؤلف



الباب الأول

الفيـزياء الذريـة

الفصل الأول

المواضيع الاساسية لعلم الطيوف

١ — ١ — القوانين الطيفية الرئيسية :

من المعلوم أن علم الأطياف قائم على نظريـــات ومفاهيم الميكانيك الكوانتي والإلكترو ديناميك الكوانتي أو بالأحرى يعتبر التطبيق المباشر لهما ، أي أنه يعتمد بالأساس على فرضيتي بور ، حيث تنص الفرضية الأولى على أن المجموعـــة الذريـــة تكون مستقرة فقط إذا شغلت حالات محددة (States) موافقة لمتوالية مستمرة أو متقطعة لقيم الطاقة E أما الفرضية الثانية فتنص على أن تغير طاقة المجموعة الذرية يتم بقفزات لهذه المجموعة من وضع مستقر إلى وضع مستقر آخر ولن ندخل أكثر في هاتين الفرضيتين .

إن إنتقال المجموعة الذرية من وضع مستقر إلى وضع مستقر آخر ، مرتبط وفقاً لقانون مصونية الطاقة وذلك بإعطاء هذه المجموعة أو الأخذ منها كمية من الطاقة هذه الإنتقالات تكون إما مصحوبة باشعاع ، وتسمى في هذه الحالة بالإنتقالات الضوئية . أو غير مصحوبة بإشعاع وتسمى بالإنتقالات غير الضوئية .

إن القانون الكوانتي الذي يحكم الإنتقالات الضوئية هو :

$$E_i - E_j = h\,\nu$$

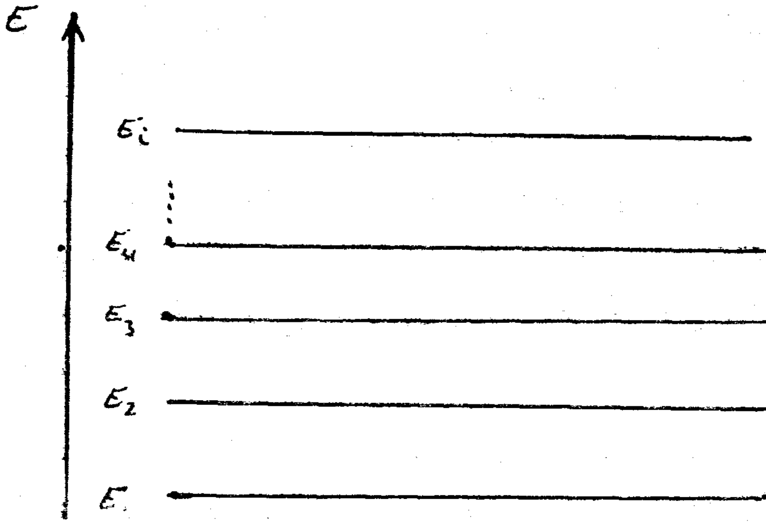
حيث h ثابت بلانك .

هذا الإشعاع يمتص الضوء عندما $E_j > E_i$ ويصدر الضوء عندما $E_j < E_i$ وذلك بدفعات محددة من $(h\nu)$ تسمى كمات الإشعاع (الفوتونات) .

١ ـ ٢ سويات الطاقة والانتقالات (الخطوط الطيفية) :

إن مفهوم سوية الطاقة قائم على التشابه الكائن بين طاقة الحالات المستقرة والطاقة الكامنة لجسم ما عندما يكون على ارتفاعات مختلفة ، أي على مستويات مختلفة إعتباراً من مستوي أساسي (قاعدي) .

الشكل (١ ــ ١) يبين مخطط لسويات الطاقة حيث نرمز لسويات الطاقة بخطوط أفقية تبعد عن بعضها البعض بقيم متناسبة طرداً مع فروق قيم الطاقة $E_1, E_2, \ldots\ldots$ والموافقة للحالات المستقرة .



شكل (١ ــ ١)

وكما هو الحال في الطاقة الكمونية لجسم مرفوع ، فإن قيمة الصفر تعطى لطاقة أخفض سوية وتسمى سوية الطاقة الأساسية (الأرضية) (back ground) .

إن الإنتقالات بين الحالات المستقرة تمثل على مخطط الطاقة بخطوط تصل بين الخطوط الأفقية وفرق الطاقة بين سويتين يتناسب طرداً مع تواتر الإنتقال لذلك يكون

تدريج الطاقة E متناسب طرداً مع تدريج التواتر لها أو تدريج العدد الموجي :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

λ طول موجة الإشعاع .

الجدول التالي يعطي الواحدات المختلفة المستخدمة في علم الطيوف :

cal/mole	ev	Erg	sec^{-1}(Hz)	cm^{-1}	الواحدة
2.8584	1.2397×10^{-4}	1.9862×10^{-16}	2.99×10^{10}	1	1 cm
0.9545×10^{-10}	4.135×10^{-15}	6.62×10^{-27}	1	3.335×10^{-11}	1 sec^{-1} = 1 Hz
1.4407×10^{1}	6.2414×10^{11}	1	1.509×10^{26}	5.0348×10^{5}	1 erg .
23082	1	1.6022×10^{-12}	2.418×10^{14}	8066	1 ev .
1	4.3323×10^{-6}	6.94×10^{-17}	1.0477×10^{10}	0.34947	1cal/mol

إذا تمت الإنتقالات بين سويات طاقية منفصلة فإنها تعطي طيفاً متقطعاً (discrite spectrum) وإذا تمت الإنتقالات بين سويات طاقية متقطعة وبين سويات مستمرة، حيث اعتبرت مستمرة لأن سويات طاقتها متقاربة جداً بحيث يصعب فصلها ونحصل عندئذ على الطيف المستمر (Continuous spectrum) كذلك نحصل على الطيف المستمر إذا تم الإنتقال بين مجموعتين من السويات المستمرة .

إن الطيف الخطي (Line Spectrum) الذي يتألف من خطوط طيفية منفصلة يميز بشكل عام طيوف الذرات ، يزداد الطيف تعقيداً بإزدياد عدد الالكترونات في الذرة حيث يزداد عدد الخطوط ويخضع تفسير الطيوف الذرية إلى آليات عديدة ، هذا بالنسبة للأطياف الذرية ، أما الأطياف الجزئية الثنائية أو الثلاثية الذرة ، فهي تتميز بوجود الأشرطة الطيفية أو القطاعات الطيفية (Spectral - bands) التي يتألف كل منها من مجموعة متلاصقة من الخطوط .

٣ ـ ١ طيوف الاصدار والامتصاص :

إن الإنتقال من سوية طاقة منخفضة إلى سوية أخرى أعلى منها يؤدي إلى زيادة طاقة المجموعة الذرية أي إلى إمتصاص فوتون . أما الإنتقال من سوية مرتفعة إلى سوية أخرى منخفضة فيؤدي إلى نقصان في طاقة المجموعة أي إلى إصدار فوتون ؛ وهكذا نجد أن مجموعة الإنتقالات المشعة التي تحدث إنطلاقاً من السويات السفلى بإتجاه السويات الأعلى تعطي طيف الإمتصاص (spectre d'Absorption) أما الإنتقالات المعاكسة من السويات العليا نحو السويات السفلى فتعطي طيف الإصدار (Emission) إن كل إنتقال منفصل ، يتميز بتواتره ، وكذلك بإحتمال حدوثه بإتجاه معين ، أي بإحتمال الإمتصاص أو الإصدار ، يتشخص طيف الإصدار أو الإمتصاص لمجموعة ذرية بمعرفة شدة وتواتر كل خط طيفي أو تواتر وشدات الأشرطة (القطاعات) للمجموعة ، إن شدة كل خط طيفي معين تتعلق بإحتمالات الإنتقالات المختلفة التي لها نفس تواتره ، وبعدد المجموعات الذرية في مختلف الأوضاع المستقرة ، أي بإسكانات (population) مختلف سويات الطاقة وبالتالي فإن شدة طيف الإمتصاص يتعلق باسكانات السويات المنخفضة ، بينما شدة طيف الإصدار يتعلق بإسكانات السويات المرتفعة ، هذا وتأخذ أطياف الإصدار أشكالاً مختلفة تبعاً لإسكان السويات حتى ولو كانت صادرة عن مجموعات ذرية متجانسة كذرات معـدن معين مثلاً أو جزيئات مركب كيميائي ذي بنية محددة . وأبسط حالة هي التي يكون فيها أخفض مستوى ـ نسميه المستوي الأساسي هو وحده المسكون . أي عندما تكون كل المجموعات الذرية واقعة في الوضع المستقر الأساسي . فمن هذا الوضع الذي تبقى فيه المجموعة إلى الأبد إذا لم تتعرض لتأثير خارجي ، يمكن أن تحدث فقط إنتقالات إلى سويات أعلى . أي يمكن أن يحدث فقط إمتصاص للفوتونات وليس إصدار لها ، وهكذا نجد أنه إذا أثرنا على المجموعة الذرية بإشعاع مركب فإننا نحصل على طيف إمتصاص مؤلف من مجموعة خطوط موافقة لإنتقالات من أخفض سوية وإلى مختلف السويات الأعلى ، أما في الحالة العامة حيث تكون السويات الأخرى غير القاعدية (السويات المثارة) مسكونة أيضاً ، وبالتالي فإن الإنتقالات التي تبدأ من السويات المثارة يمكن أن تؤدي سواء لحدوث أطياف الإمتصاص أو أطياف الإصدار التي تزداد شدتها بقدر مايكون إسكان هذه السويات المثارة أكبر ، وكلما إزداد عدد

السويات المسكونه بكثافة كبيرة كلما أخذت أطياف الامتصاص والإصدار طابعاً معقداً .

إن تسمية السويات المحرضة (niveaux excité) آتية من واقــع أن إنتقال مجموعة من وضعها القاعدي إلى وضع آخر لايتم إلا بإعطاء هذه المجموعة طاقة محددة ، أي تحريضها .

فالمجموعة التي تملك في تلك الحالات المحرضة فائضاً من الطاقة بالمقارنة مع طاقتها في المستوي القاعدي . هذا الفائض هو طاقة التحريض التي يجعلها غير مستقرة . إذاً لايمكنها أن تبقى في وضعها المحرض لوقت غير محدود ، بل تبقى زمناً محدوداً تنتقل به إلى سوية أخرى أخفض أو أعلى مصدرة أو ماصة ًكماً ضوئياً إذا كان إنتقالها مشعاً .

إن اسكان السويات وطابع الطيف يتعلقان قبل كل شيء بوجود أوعدم وجود التوازن الترموديناميكي ، فإذا كانت المادة في حالة توازن ترموديناميكي موافق لدرجة حرارة معينة فإن إسكان السويات يتناقص كلما زادت طاقة هذه السويات وذلك وفقاً لقانون ماكسويل — بولتزمان .

$$N_i = N_j \frac{g_i}{g_j} e^{-(E_i - E_j)/kt} \quad ; \quad g_i = 2J + 1$$

يبين هذا التوزيع أن التناقص يتسارع بإنخفاض درجة الحرارة ففي درجة حرارة منخفضة بما فيه الكفاية تكون السوية الأساسية هي المسكونة فقط من الناحية العملية . وعندما تتحقق الحالة التي ذكرناها سابقاً والتي تسود فيها عملية الإمتصاص .هذا ومع رفع درجة الحرارة تبدأ السويات المحرضة بالإمتلاء تدريجياً وتبدأ معها عمليات الإمتصاص بدءً من هذه السويات ويظهر كذلك في نفس الوقت الإصدار الحراري ، أي الإصدار المرتبط بدرجة الحرارة والذي تزداد شدته كلما ارتفعت درجة الحرارة .

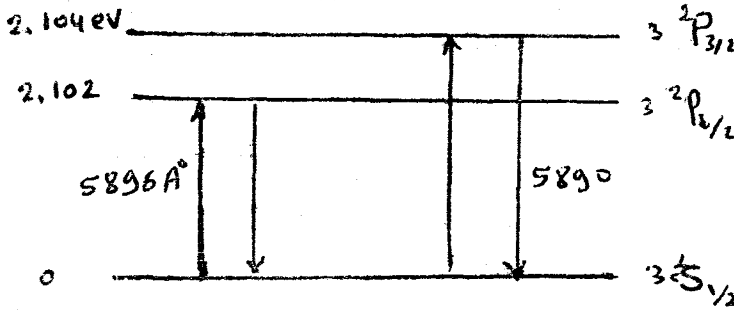
٤ ـ ١ أنواع الاثارة :

٤ ـ ١ ـ ١ : الإثارة الضوئية :

تتم الإثارة بتعريض المادة المراد إثارتها لإشعاع معروف التركيب يكون عادة

مؤلفاً من مجموعة معينة من اشعاعات وحيدة اللون ، أو بعبارة أخرى إعطاء المجموعات الذرية دفعات محددة تماماً من الطاقة مساوية لـ hν ، وتتميز الإثارة الضوئية بإمكانيات إيقافها في لحظة معينة ، وهذا ما يسمح بدراسة الإصدار غير الحراري الحاصل بعد وقف الإثارة آي مايسمى التألق (Luminescence) ؛ وبالضبط دراسة إمتداده الزمني وقوانين تخامده .

إن الإصدار الذي يملك إثارة لاحقة ذات إمتداد زمـني صغير يسمى الفلورة (Fluorescence) أما الذي تمتد إثارته اللاحقة لمدة طويلة فيسمى الفسفرة (Phospherescence) . الإصدار الطنيني (Resonance Emission) هو حالـة إنتقال مشع يكون فيه تـواتر الضوء الممتص نفس تواتـر الضوء الصادر كما في ذرة الصوديوم حيث يتم الإنتقال دائماً بين السوية الأساسية والسوية المحرضة شكل (١ — ٢) .



شكل (١ — ٢)

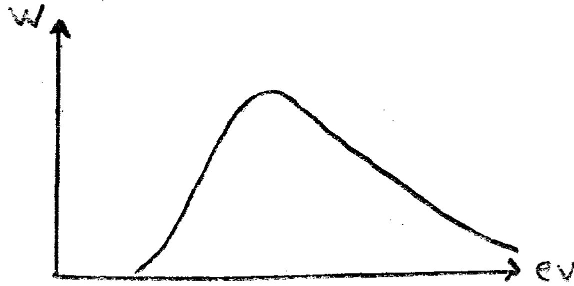
وفي هذا المجال يعتبر اللازر ذو الجوهرة من المنابع الجديدة للإثارة الضوئية وضوء الزئبق وضوء التنغستين .

٤ — ٢ — ١ — الإثارة الكهربائية :

تلعب طرق الإثارة الكهربائية دوراً ذو أهمية كبيرة في الدراسات الطيفية ، تماماً كما هو الحال بالنسبة للإثارة الضوئية وتتم الإثارة الكهربائية في أغلب الأحيان باستخدام الأشكال المختلفة للإنفراغ الغازي وعلى الأخص الإنفراغ الشراري والإنفراغ القوسي .

وبهذه الطريقة يمكننا الحصول على منابع قوية للضوء . إن الإثارة بواسطة تمرير التيار الكهربائي عبر الغاز تتم بفضل الإصطدامات الحاصلة بين الجسيمات .

تلعب آلية الصدمة الإلكترونية (Shock - excitation) الدور الرئيسي في إحداث الإثارة وتعني الضربة الإلكترونية هو أن الإلكترونات أثناء تسارعها في حقل كهربائي تكتسب طاقة حركية تعطيها فيما بعد إلى الجسيمات الأثقل كالذرات – الجزيئات ، وذلك أثناء إصطدامها بها ، والصدمة الالكترونية لاتحدث إلا عندما تكون الطاقة الحركية للإلكترون أكبر أو مساوية لطاقة الإثارة . كذلك فإن احتمال الإثارة يتناسب طرداً مع نسبة الإصطدامات المنتجة أي التي تحدث الإثارة إلى كامل عدد الاصطدامات بين الجسيمات والإلكترونات . وتابعية هذا الإحتمال لطاقة الإلكترون المكتسبة (ev) مبينة بالشكل (١ – ٣) .



شكل (١ – ٣)

تستخدم طريقة الإثارة بالضربة الإلكترونية بشكل واسع للحصول على طاقات الإثارة لسويات الطاقة في الذرات والجزيئات وذلك بتحديد كمونات الإثـــارة V_i (Excitation potential) التي تعطي الالكترون عندها الطاقة إلى الجسيمات .

$$e\,V_i = \tfrac{1}{2}\,m\,v_i^2 = (\Delta E_i) = E_i - E_j$$

حيث ΔE_i طاقة الإثارة المطلوب تعيينها وبنفس الطريقة يمكننا تعيين طاقة التأين والتفكك $\Delta E_i = W_{ion}$ و $\Delta E = W_{diss}$.

القوس الكهربائي :

يشكل القوس الكهربائي المغذي بالتيار المستمر الطريقة الأكثر إنتشاراً للإثارة

(الجهـد 50 إلى 300 volt) . يـتم التبخير بالتحمية الناتجـة عن مـرور التيار (4000 - 8000 k) يمر ضمن القوس كمية نسبياً مهمة من المادة المراد إثارتها .

الشرار المولد بالجهد العالي :

يتم إنتاج سلسلة من الشرارات (50 انفراغ بالثانية) وتصل إلى (30 — 50 MHz) كما ، في حلاالة البلاسما الـتي تعتبر منبع من منابع التحـريض . وذلك بربط قطبين (Electrod) إلى محولة ذات جهد عـالي (50 kV) . إن الشرار الكهربائي يعطي طاقة أكثر ارتفاعاً من الطاقة التي يقدمها القوس الكهربائي وبالتالي يثير الطيف الأيوني .

٥ — ١ — الموجة المرافقة للجزيئات المادية :

1 — طول الموجة في حالة آكاالكترون حراري لدينا :

$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{3}{2} K \cdot T$$

حيث $\frac{3}{2} K \cdot T$ متوسط الطاقة الحركية لغاز كامل حيث اعتبر الالكترونات مشكلة غاز كامل

$$m^2 v^2 = 3\, kT \cdot m$$

لكـن :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{3\, k\, T\, m}}$$

وعندما $T = 300\ K^\circ$ فإن :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3.k.T.m}} = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{\sqrt{3 \times 1.38 \times 10^{-24} \times 300}} = 1.4\ A^\circ .$$

2 — الطاقة الناتجة عن حقل كهربائي :

$$E = e \cdot V.$$

$$\frac{1}{2} m\, v^2 = e.V.$$

$$m^2\, v^2 = 2\, e.V.m.$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2\,eVm}}$$

3 — الطاقة الحركية حسب النظرية النسبية :

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m_o^2 c^4}$$

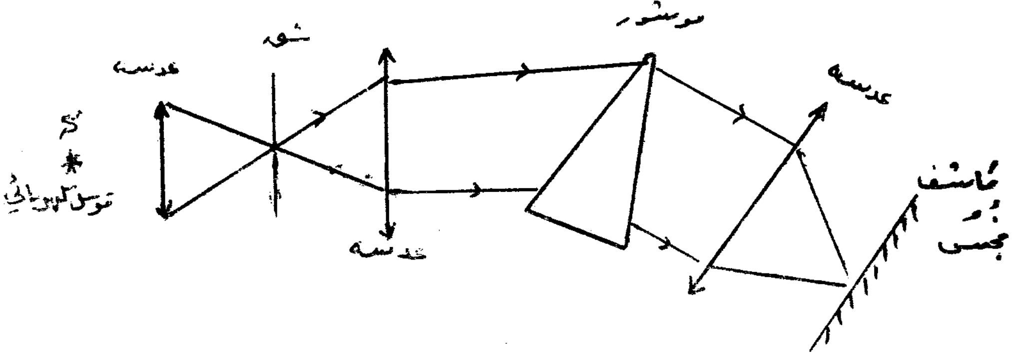
لكن عملياً فإن الطاقة مساوية إلى $E = p \cdot c$ أي أهملنا الحد الثاني في العلاقة السابقة :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{c.h}{E}$$

$$(\lambda = 1.2 \times 10^{-15}\,m \Leftarrow E = 1\,GeV = 10^9 \times 1.6 \times 10^{-19})$$

٦ — ١ — المنظومات البصرية :

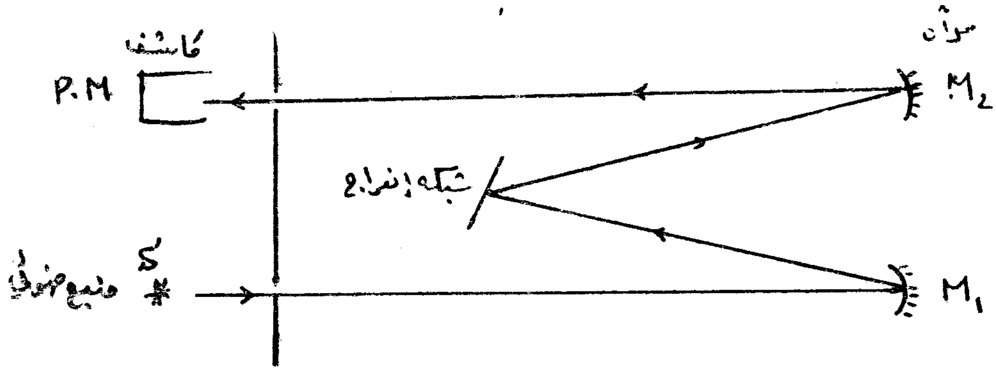
إن الغاية من المنظومة البصرية هو فصل الإشعاعات ذات الأطوال الموجية المختلفة والصادرة عن المادة المثارة ضمن منبع الإثارة والشكل (٤ — ١ — أ) يبين المخطط العام لمنظومة بصرية .



شكل (١ — ٤ — أ)

يمركز الضوء الآتي من منبع الإثارة على شق الدخول لمقياس الطيف وذلك بواسطة عدسة . يوضع الشق في محرق العدسة ودوره هو إرسال — على كل طول منظومة الإنتشار — حزمة من الإشعاعات المتوازية . تشكل عادة منظومة الإنتشار إما موشور كما في الشكل (٤ — ١ — ب) أو شبكة انعراج دورها الرئيسي هو فصل أطوال

الموجات المتجاورة بشدة . تُجمع الحزمة المنتثرة بعد خروجها من الموشور أو الشبكة بواسطة عدسة حيث تشكل على الكاشف متتالية من آخيلة الشق الذي يشكل الخطوط الطيفية .



شكل (١ — ٤ — ب)

يتميز كلاً من الموشور والشبكة بما يسمى بالشدة التحليلية وهي قياس إمكانية الفصل وبشكل واضح لطرلين موجيين قريبين جداً من بعضهما البعض ويعطى بالعلاقة :

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

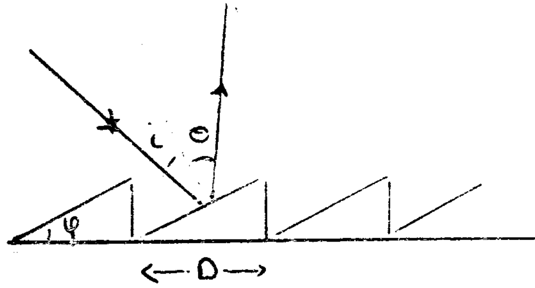
تعتمد الشدة التحليلية على عرض شق الدخول .

شبكة الإنعراج مشكلة من عدد كبير من الخطوط المتوازية متساوية البعد محفورة على الزجاج حيث تستخدم قانون الإنعراج :

$$D(\sin\theta + \sin i) = n\lambda.$$

n الرتبة ، i زاوية سقوط الأشعة ، θ وزاية الإنعراج ، D المسافة بين الخطين في الشبكة شكل (١ — ٥) تحت نفس الزاوية θ نجد خطوط طيفية من المرتبة الأولى λ ومن المرتبة الثانية 2 / λ ومن المرتبة الثالثة 3 / λ ، متطابقة ، ولإبعاد هذا التطابق يستخدم عادة مرشحات ضوئية .

إن التشتت الزاوي $d\theta/d\lambda$ ثابت على الأغلب لكل مجال الأطوال الموجية .



شكل (١ ـ ٥)

٧ ـ ١ ـ طرق الكشف عن الإشعاع :

لوحة التصوير : تسجل الخطوط الطيفية على طبقة حساسة موجودة على لوحة التصوير من الزجاج أو حالياً تصنع من البلاستيك .

تحدد الأطوال الموجية للخطوط الطيفية بمقارنتها بطيف عياري مثلاً طيف الحديد الغني جداً والمعروف بصورة جيدة .

الكشف الكهرضوئي : في المقياسية الطيفية ذات القراءة المباشرة أي معرفة طول الموجة وكذلك شدة الخط الطيفي المراد قياسه . استبدلت اللوحة الحساسة ولوحة التصوير بواسطة مكاثر فوتوني .

منظومة من الشقوق المتحركة وضعت على محرق مقياس الطيف ، حيث مجموعة من المرايا والعدسات تمحرق الضوء المار من كل شق على المكاثر الفوتوني . كل مكاثر فوتوني يتحكم إذاً بخط طيفي (إصدار أو امتصاص) .



الفصل الثاني

حركة الكترون بدون سبين ضمن كمون مركزي

(دراسة كوانتية)

٢ – ١ – مدخـــل :

بينت الدراسات السابقة في الفيزياء الكمومية بأنه يمكننا أن نفهم الفيزياء الذرية باستخدام نماذج رياضية بسيطة وطرق تحليل قريبة جداً من الميكانيك الكلاسيكي ، إلا أنه عندما نريد القيام بدراسة مفصلة فيجب إقامة فرضيات أقل وضوحاً وغير إعتيادية وبالتالي يصبح من الصعب أن نؤمن ترابط جيد بين النظرية الكلاسيكية وبين المفاهيم التجريبية .

إن الطرق الكوانتية قد توافقت بصورة جيدة مع الفيزياء الذرية وتطورها أتى أولاً عبر الميكانيك الموجي الغير نسبي ، الميكانيك النسبي لديراك ، نظرية الحقول ، هذه النظريات سمحت بفهم ووصف تام لكل الظواهر كما سنراها فيما بعد ، إن مفهوم السبين ظهر كنتيجة لتطور الميكانيك الكمي وسنبين من الآن ، بأن الدراسة الصارمة والدقيقة غير ممكنة إلا في حالة ذرة الهيدروجين وأن دراسة المنظومات الذرية المعقدة لايتم إلا بإقامة تقريب .

في هذا الفصل سندرس سلوك الإلكترون بدون سبين في كمون مركزي حيث تغطي هذه الدراسة ذرة الهيدروجين وكذلك الذرات الشبيهة بها atomes hydrogenoides

والـتي تملك الكترون واحد فقط . لن ندخـل في دراسة تفصيلية حيث أخذت في محاضرات ميكانيك الكم لكن سنتعرض فقط للنقاط الأساسية .

٢ – ٢ – ١ – أولاً حالة حقل كولوني : الأعداد الكوانتية والطاقة :

Cas du champ coulombien . Nombres quantiques et Energie

٢ – ٢ – ٢ معادلة شرودنجر : L' Equation de Shrodinger

سنعالج مسألة إلكـترون ذو شحنة e يتحرل ضمن حقل كهربائي ساكن (كولوني) لنواة ، اذا كانت النـواة هي بروتون ذو شحنة موجبة ، حالة ذرة الهيدروجـين أما إذا كانت النواة ذات شحنة 2e ، 3e ، ... – حالة ذرات شبيهة بالهيدروجين hydrogenoide وبصورة عامة سنأخذ شحنة النواة مساوية إلى Ze حيث Z العدد الذري .

تعطى الطاقة الكمونية لإلكترون ضمن حقل كولوني بالعلاقة :

$$V(r) = \frac{c}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$$

وبإدخال الكتلة المختزلة للإلكترون :

$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

فإن الهاملتونيان يساوي إلى :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r) = \frac{-\hbar^2}{2\mu}\Delta + \frac{c}{r}$$ (1)

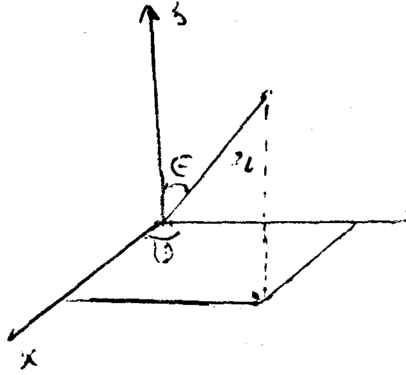
وبالتالي فإن معادلة شرودنجر :

$$\Delta\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \frac{c}{r}\right)\psi = 0$$

يمكننا صياغة المؤثر Δ بالإحداثيات القطبية شكل (٢ – ١) علماً بأن :

---

(1) $(h/2\pi) = \hbar$ واستعضنا عنها بـ h .



شكل (٢ — ١)

$$x = r \,.\, \sin\theta \,.\, \cos\varphi \,.$$

$$y = r \,.\, \sin\theta \,.\, \sin\varphi \,.$$

$$z = r \,.\, \cos\theta \,.$$

$$\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi = \frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\partial\varphi}$$

$$= -y\frac{\partial\psi}{\partial x} + x\frac{\partial\psi}{\partial y} \Longrightarrow x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = -r.\sin\theta \,.\, \sin\varphi\frac{\partial\psi}{\partial x} + r.\sin\theta \,.\, \cos\varphi\frac{\partial\psi}{\partial y}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta} = r \,.\, \cos\theta.\cos\varphi\frac{\partial\psi}{\partial x} + r.\cos\theta.\sin\varphi\frac{\partial\psi}{\partial y} - r.\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial z}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = \sin\theta \,.\, \cos\varphi\frac{\partial\psi}{\partial x} + \sin\theta \,.\, \sin\varphi\frac{\partial\psi}{\partial y} + \cos\theta.\frac{\partial\psi}{\partial z}$$

بعكس هذه العلاقات نحصل على :

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \sin\theta \,.\, \cos\varphi\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\cos\theta \,.\, \cos\varphi}{r}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{r \,.\, \sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \sin\theta \,.\, \sin\varphi \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\cos\theta \,.\, \sin\varphi}{r} \,.\, \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{\cos\varphi}{r \,.\, \sin\theta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

وأخيراً نجد معادلة شرودنجر بالإحداثيات القطبيه :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \,.\, \sin.\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) +$$

$$\frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{h^2}\left(E - \frac{c}{r} \right)\psi = 0 \qquad (2-1)$$

لفصل المتحولات يمكننا إفتراض أن الحل هو من الشكل :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \,.\, Y(\theta, \varphi)$$

بالتعويض نجد :

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2\mu}{h^2}\left(E - \frac{c}{r} \right) =$$

$$\frac{-1}{Y(\theta, \varphi)}\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right]$$

يعتمد كلا الحدين في المعادلة السابقة على متحولات مختلفة لايمكن أن تكون متساوية فيما بينها إلا إذا كانت مساوية إلى ثابتة λ وبالتالي فإن المعادلتين التاليتين يجب أن تتحققان في نفس الوقت .

$$(a). \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2\mu}{h^2}\left(E - \frac{c}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0$$

$$(2-2)$$

$$(b): \quad \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0$$

المعادلة a متعلقة بالمتحولة r بينما المعادلة (b) متعلقة بكلا المتحولين θ ، φ (المتحولات الزاوية) .

٢ – ٢ – ٣ : دراسة الجزء الزاوي : partie angulaire

يمكن فصل المعادلة b إذا فرضنا أن :

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

حيث $\Theta_{(\theta)}$ و $\Phi(\varphi)$ تحققان المعادلات التفاضلية .

$$\left.\begin{aligned} &a \quad \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \cdot \frac{1}{\Phi} = -K \\ &b \quad \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{d\theta}{d_\theta}\right) + \left(\lambda - \frac{K}{\sin^2\theta}\right)\theta = 0 \end{aligned}\right\} \quad (2-3)$$

والحل العام للمعادلة (2 - 3 a) هو من الشكل :

$$\Phi = A e^{i\sqrt{k}\varphi} + B e^{-i\sqrt{k}\cdot\varphi}$$

إن وجود حل مقبول فيزيائياً يفرض أن يكون Φ تابع دوري للزاوية φ .

$$e^{i\sqrt{k}\cdot\varphi} = e^{i\sqrt{k}(\varphi + 2\pi)}$$

أو :

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

$e^{i\sqrt{k}2\pi}$ يجب أن يساوي الواحد وهذا غير ممكن إلا إذا كان $\sqrt{k}$ عدد كامل أي أن الحل العام مساوي إلى :

$$\Phi = A e^{im\varphi} \qquad (2-4)$$

يفرض $k = m^2$ حيث m عدد كامل موجب أو سالب :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

نعوض قيمة k في المعادلة 2 — 3 b بعد فرض أن $\omega = \cos\theta$ والتابع $\theta_{(\theta)} = P(\omega)$

نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{d}{d\omega}\left[(1-\omega^2)\frac{dp}{d\omega}\right]+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-\omega^2}\right)p=0 \qquad (2-5)$$

في الحالة العامة لهذه المعادلة التفاضلية من الدرجة الثانية حلان مستقلان يصبحان لانهاية . من أجل $\omega = \pm 1$ ، سندرس مسألة الحالة المرتبطة إلكترون – نواة ، بعدها مهما كانت قيم المتحولات فإن التابع الموجي سيكون معدوم عند مسافة غير محدودة (لانهائية). والحل العام غير مقبول فيزيائياً إلا إذا :

$\lambda = l(l+1)$ مع $l \geqslant 0$ عدد كامل

واحد من الحلول يمكن أن يكون معرف من أجل كل قيم ω .

من أجل $m = 0$ فإن $P(\omega)$ ستكون كثيرة الحدود لليجندر Legendre

$m \neq 0$ حل دائماً معرف ، لن يكون ممكناً إلا إذا $l > |m|$.

في الحالة الأخيرة الحل هو كثيرات الحدود لليجندر المرافقة $P_l^{|m|}(\omega)$ بحيث :

$$P_l^{|m|}(\omega) = (1-\omega^2)^{|m|/2} \cdot \frac{d^{|m|}}{d\omega^{|m|}} \cdot P_l(\omega) \qquad (2-6)$$

إذاً حل الجزء الزاوي لمعادلة شرودنجر هو :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{lm} \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \cdot e^{im\varphi} \qquad (2-7)$$

N_{lm} ثابت التنظيم الجدول التالي يعطي القيم المستخدمة لـ l وكذلك قيم التابع $P_l^{|m|}$. $Y(\theta, \varphi)$ هي توابع خاصة لمؤثر العزم الحركي المداري L ، الأعداد الكوانتية l , m تسمح بالتعبير عن العزم الحركي المداري المتعلق بحركة الإلكترون .

$$L^2\, Y(\theta, \varphi) = l(l+1)\, \hbar^2\, Y(\theta, \varphi)$$

$$L_z\, Y(\theta, \varphi) = \hbar^2\, m\, Y(\theta, \varphi)$$

l	m	$P_l^{|m|}(\cos\theta)$
0	0	1

1	1	$\sin\theta$
1	0	$\cos\theta$
2	2	$3\sin^2\theta$
	1	$3\cos\theta \,.\, \sin\theta$
	0	$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$
3	3	$15\sin^3\theta$
	2	$15\cos\theta \,.\, \sin^2\theta$
	1	$\frac{3}{2}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta$
	0	$\frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$

٢ ــ ٢ ــ ٤ ــ دراسة الجزء القطري : Partie radial

رأينا في الفقرة السابقة بأن $\lambda = l(l+1)$ بتغير التابع :

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r}$$

تصبح معادلة الجزء القطري على الشكل :

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{h^2}\left(E - \frac{c}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right]\chi = 0 \qquad (2-8)$$

بفرض أن :

$$A = -\frac{2\mu E}{h^2} \quad \text{و} \quad B = -\frac{2\mu c}{h^2} \quad \text{و} \quad \lambda = l(l+1) \qquad (2-9)$$

سندرس فقط الحالات المرتبطة أي E ذات قيمة سالبة ، والبارامترات A ، B موجبان إذاً :

$$\frac{d\chi}{dr^2} - \left(A - \frac{B}{r} + \frac{\lambda}{r^2} \right)\chi = 0 \qquad (2-10)$$

يمكن ايجاد الحل التفصيلي في محاضـــرات الميكانيك الكمي . لكن سنذكر بالمراحل الأساسية للحــــل :

a) : لنبحث عن سلوك مقارب $\chi(r)$ عندما $r \to \infty$ في هذه الحالة يهمل الحـــدين $1/r$ و $1/r^2$ ، وحل المعادلة إذاً :

$$\chi_{asy}(r) = e^{\pm\sqrt{A}\,.\,r}$$

b) : آخذين بعين الإعتبار الحل التقريبي ؛ ومنه فإن $\chi(r)$ سيكون من الشكل :

$$\chi(r) = u(r)\,.\,e^{-\sqrt{A}\,.r}$$

$u(r)$ كثيرة حدود . لقد اختيرت الإشارة السالبة حتى لا يأخذ التابع الموجي فيه لانهاية من أجـــل $r \to \infty$ ، وهذا فيزيائياً غـــير مقبول بتعويض $\chi(r)$ في المعادلة $(2-10)$ نجد :

$$\frac{d^2u}{dr^2} - 2\sqrt{A}\,\frac{du}{dr} + \left(\frac{B}{r} - \frac{\lambda}{r^2}\right)u = 0 \qquad (2-11)$$

c) : ان الحصول على حل هـــذه المعادلة التفاضلية سيتم على شكل سلسلة ذات أسس متزايد لها الشكل :

$$u(r) = \sum_{k=l+1}^{\infty} c_k\, r^k$$

نشتق ونعوض :

$$\sum_{k=l+1}^{\infty} c_k \{ [k(k-1) - c]\, r^{k-2} - (2\sqrt{A} - B)\, r^{k-1} \} = 0$$

نفرض $k = h + 1$ يصبح الحد الأول من هذه المعادلة على الشكل :

$$\sum_{k=l+1}^{\infty} c_k [k(k-1) - c]\, r^{k-2} = \sum_{h=1}^{\infty} c_{h+1} [h(h+1) - c]\, r^{h-1}$$

لكن هذا الحد يساوي الصفر من أجل $h = l$ حيث $c = l(l+1)$ إذاً فالمجموع يبدأ من $h = l + 1$ ، أخيراً لنضع بدلاً من h ، k .

$$\sum_{k=l+1} \{c_{k+1}[k(k+1) - l(l+1)] - c_k(2\sqrt{A}\,k - B)\}\, r^{k-1} = 0$$

أي :

$$c_{k+1} = \frac{2\sqrt{A}\,k - B}{k(k+1) - l(l+1)}\, c_k$$

هذه العلاقة صحيحة إذا كان هناك عدد كامل $n = k$ على الأقل مساوي إلى $l + 1$ أي بحيث $n \geqslant l + 1$

$$2n\sqrt{A} - B = 0 \qquad (2-12)$$

إذا تحقق هذا الشرط فإن $u(r)$ كثيرة حدود معرفة ، بالعودة إلى علاقة $R(r)$ نجد :

$$R(r) = k\left(\frac{2Zr}{n a_1}\right)^l . e^{-Zr/n a_1} . L^{2L+1}_{n+1}\left(\frac{2Zr}{n a_1}\right)$$

a_1 نصف قطر بور لذرة الهيدروجين ويساوي :

$$a_1 = \frac{2}{B} = \frac{-h^2}{\mu c} = 4\pi\varepsilon_0 \frac{h^2}{\mu . e^2}$$

k ثابت التنظيم .

$L^{2l+1}_{n+1}\left(\frac{2Zr}{n a_1}\right)$ كثيرة الحدود لاغير المرافقة والتي ترتبط بكثيرة حدود لاغير Laguerre بالعلاقة :

$$L_k^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_k(x)$$

الجدول يعطي بعض القيم لـ n و l وعلاقة $L_{n+1}^{(2l+1)}(x)$

n	l	$L_{n+1}^{2l+1}(x)$
1	0	$-1\,!$
2	1	$-3\,!$
3	2	$-5\,!$
4	3	$-7\,!$
2	0	$2x - 4$
3	1	$24x - 96$
4	2	$120 - 5760$
3	0	$-3x^2 + 18x - 18$
4	1	$-60x^2 + 600x - 1200$
4	0	$4x^3 - 48x^2 + 144x - 96$

والشكل ذي الرقم (٢ — ٢) يبين شكل التابع القطري $R(r)$.

الخطوط المنقطة تمثل القيم النسبية لـ RR^* و a_1 نصف قطر بور $a_1 \sim 0.53\ A^\circ$.

٢ — ٢ — ٥ — النتائج الأساسية :

أدى حل معادلة شرودنجر إلى إيجاد :

١ — العدد الكوانتي المغناطيسي m في الجزء الزاوي لـ φ يسمح هذا العدد (m) بالحصول على القيم الممكنة ملاحظتها للمركبة L_z (العزم الحركي المداري) .

٢ — العدد الكوانتي الزاوي l والذي يسمح بإيجاد الحل المقبول لـ $\theta(\theta)$ والذي يجب أن يحقق الشرط $|m| \leqslant l$. يميز l كمية العزم الحركي المداري .

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$l = 0$	**1s** $n = 1 \quad l = 0$ 2, 0 0, 5, $10\,a_1$	**2s** $n = 2 \quad l = 0$ 0,5, 0 0, 5, $10\,a_1$	**3s** $n = 3 \quad l = 0$ 0,4, 0,2, 0 0, 5, 10, $15\,a_1$
$l = 1$		**2p** $n = 2 \quad l = 1$ 0,1, 0 0, 5, $10\,a_1$	**3p** $n = 3 \quad l = 1$ 0,05, 0 0, 5, 10, $15\,a_1$
$l = 2$			**3d** $n = 3 \quad l = 2$ 0,05, 0 0, 5, 10, 15, $20\,a_1$

شكل (٢ — ٢)

٣ – العدد الكوانتي الرئيسي n الذي أدخل في القسم القطري لحل المعادلة والذي يحقق :

$$n \geqslant l + 1$$

٤٣ – القيم الخاصة للهاملتونيان H أي القيم الممكنة للطاقة الكلية للمجموعة الكترون – نواة والتي يتم الحصول عليها من الشرط (12 – 2) .

$$B = n \cdot 2 \cdot \sqrt{A} = (l + p + 1)\, 2\sqrt{A}$$

$$-2\mu c / h^2 = n \cdot 2\sqrt{-2\mu E/h^2}$$

بتربيع الطرفين :

$$4\mu^2 c^2 / h^2 = -4 n^2 \frac{2\mu E}{h^2}$$

$$4\mu^2 \frac{Z^2 e^4}{16 \pi^2 \varepsilon_o^2 h^4} = -4 \frac{n^2 \cdot 2 \cdot \mu \cdot E}{h^2}$$

$$E = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{16 \pi^2 \varepsilon_o^2} \cdot \frac{1}{n^2 h^2} = \frac{-Z^2 \cdot R \cdot h.c}{n^2} \qquad (2-14)$$

حيث R ثابت رايدبرغ .

إذاً وجدنا قيمة الطاقة لذرة الهيدروجين والتي تعطي كل السلاسل الطيفية له . قيم الطاقة هذه تعتمد على العدد n . ولاتدخل قيم l و m ،أي أنه هناك العديد من الحالات الكوانتية المميزة المنفصلة والمطابقة لنفس قيمة الطاقة E ، نقول عن هذه المستويات من الطاقة بأنها متوالدة ورتبة توالدها مساوي إلى عدد هذه الحالات الكوانتية المنفصلة أي عدد التوافقيات الممكنة والتي يمكن أن نشكلها مع مختلف قيم l و m .

علماً بأن نظرية المدارات الدائرية لبور لاتدخل مفهوم التوالد .

ملاحظة :

لتمييز الحالات الإلكترونية المختلفة نستخدم عادة زوج مؤلف من عدد من حرف يرمز لقيم l .

4	3	2	1	0	قيمة العدد الكوانتي l
g	f	d	p	s	الحرف الرامز

لقيم $3 < l$ نتبع التسلسل الأبجدي ، الأحرف s , p , d . . . ليس لها أي تفسير وإنما فرضت هكذا .

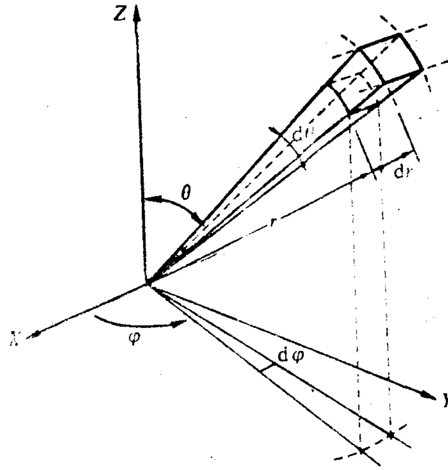
٢ ـ ٣ ـ احتمال وجود الإلكترون ضمن ذرة هيدروجينية :

إن المعلومات عن توضع الإلكترون يتم الحصول عليها بإحتمال وجوده . والمعطى بالعلاقة :

$$\psi (r , \theta , \varphi) \times \psi^* (r , \theta , \varphi) dV$$

حيث يُمثَل احتمال وجود الإلكترون ضمن حجم dV المحدد كما في الشكل (٢ ـ ٣) حيث $\psi^* (r , \varphi , \varphi)$ المرافق العقدي لـ ψ .

$$d\mathscr{V} = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \, .$$



شكل (٢ ـ ٣)

إن تنظيم التابع الموجي ψ يفرض أن يكون :

$$\int \psi \, \psi^* \, r^2 \, dr \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = 1 \qquad (2-15)$$

حيث $\psi = R\,\theta\,\Phi$ يمكن كتابة (15 – 2) بالشكل :

$$\int R.\,R^*\,r^2\,dr = 1 \qquad (2-16)$$

$$\int \theta\,.\,\theta^*\,.\sin\theta\,d\theta = 1 \qquad (2-17)$$

$$\int \Phi\,\Phi^*\,d\varphi = 1\,. \qquad (2-18)$$

تسمح هذه العلاقات الثلاث بحساب ثوابت التنظيم السابقة ، إن صيغة التوابع $R(r)$ و $Y(\theta,\varphi)$ هي :

$$R(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{n\,a_1}\right)^3 \frac{(n-l-1)}{2n\,[\,(n+l)\,!\,]^3}}\;.\left(\frac{2Zr}{n\,a_1}\right)^l.\,e^{-Zr|na_1}.\,L^{\,2l+1}_{\,n+l}\left(\frac{2Zr}{n\,a_1}\right)$$

من أجل $m > 0$:

$$Y(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\,\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,(-1)^m,\,P_l^m(\cos\varphi)\,e^{im\varphi}$$

ومن أجل $m < 0$ نستخدم العلاقة :

$$Y_l^{-m} = (-1)^m\,Y_l^{m*}$$

الإحتمال القطري : Probablité radiales

إن العلاقة التالية

$$D(r)\,dr = R.\,R^*\,.\,r^2\,dr$$

تمثل احتمال وجود الكترون بين الكرة ذات القطر r والكرة ذات القطر $r + dr$.
بدءً من العلاقة التحليلية للتابع R يمكننا أن نرسم $D(r)$ كتابع لـ r والشكل (٢ — ٤) يمثل كثافة الإحتمال $D(r)$ لعدد معين من الحالات الكوانتية . سنلاحظ أن العدد صفر للتابع $D(r)$ يساوي إلى العدد الكوانتي القطري n_r الذي أدخل من قبل سومر فيلد $n_r = n - k$ حيث نطابقه هنا k مع $l + 1$.

من الشكل نجد أن إحتمال الوجود لايساوي الصفر في المبدأ عندما $r = 0$ في حالة المدار s هذه النتيجة نوعية للمعالجة الكوانتية ومهمة جداً .

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$l = 0$	1s $n = 1$ $l = 0$ (0,5; 10; 20 Zr/a_1)	2s $n = 2$ $l = 0$ (0,2; 10; 20 Zr/a_1)	3s $n = 3$ $l = 0$ (0,2; 10; 20 Zr/a_1)	4s $n = 4$ $l = 0$ (0,1; 10; 20 Zr/a_1)
$l = 1$	✕	2p $n = 2$ $l = 1$ (0,2; 10; 20 Zr/a_1)	3p $n = 3$ $l = 1$ (0,2; 10; 20 Zr/a_1)	4p $n = 4$ $l = 1$ (0,2; 10; 20 Zr/a_1)
$l = 2$	✕	✕	3d $n = 3$ $l = 2$ (0,2; 10; 20 Zr/a_1)	4d $n = 4$ $l = 2$ (0,2; 10; 20 Zr/a_1)
$l = 3$	✕	✕	✕	4f $n = 4$ $l = 3$ (0,2; 10; 20 Zr/a_1)

شكل (٢ — ٤)

الإحتمال الزاوي : **Probablite's angulaires**

حسب العلاقات (17 – 2) و (18 – 2) نجد :

$$D(\varphi)\, d\varphi = \Phi_m\, \Phi_m^*\, d\varphi .$$

تمثل هذه العلاقة احتمال ايجاد الالكترون ضمن منطقة من الفراغ محـدود بمستويين يمـر ان من المحور oZ ويعملان زوايـا φ ، $\varphi + d\varphi$ مع المحور x . إن هذا الإحتمال يساوي دائماً 2π | $d\varphi$ وهذا يعني أن تـوزيع الإلكترونات له تناظـر حول المحور oz .

بينما يمثل الحد $\theta\ .\ \theta^* \sin\varphi\, d\theta$ احتمال **أن** يصنع الشعاع الكائن بين النواة والإلكترون مع المحور oz زاوية تتراوح بين θ و $\theta + d\theta$ ، لكن الزاوية الصلبة $d\Omega$ المطابقة للشكل (٣ – ١) .

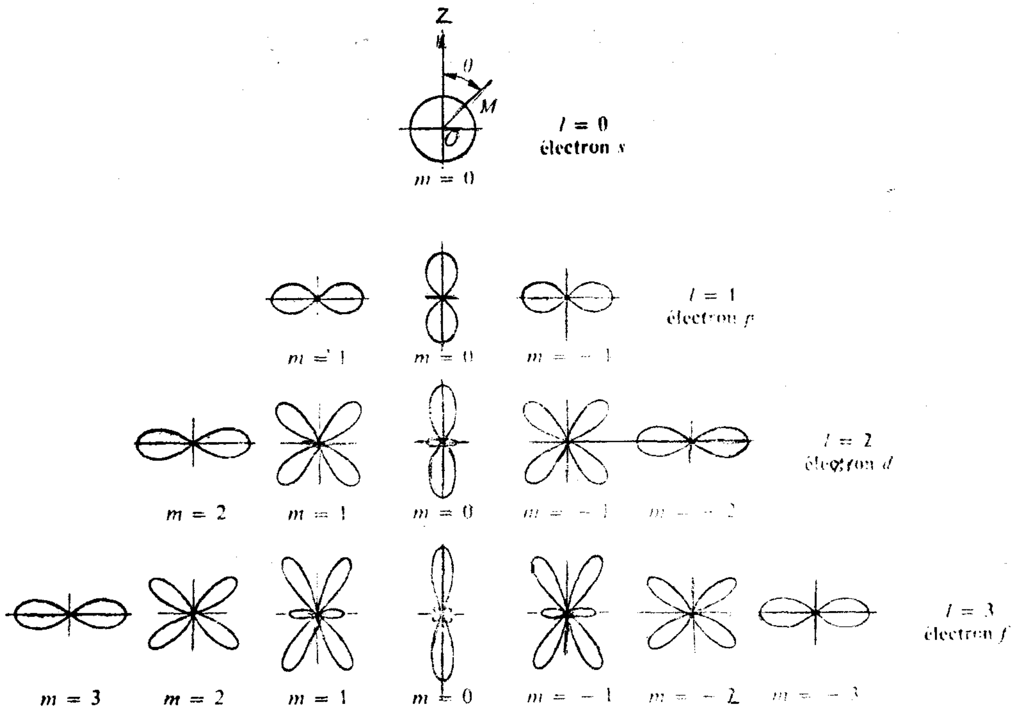


Figure 4. Densité de probabilité angulaire $D(\theta)$ en coordonnées polaires.

شكل (٢ – ٥)

$$d\Omega = 2\pi \, . \sin\theta \, d\theta \, .$$

و :

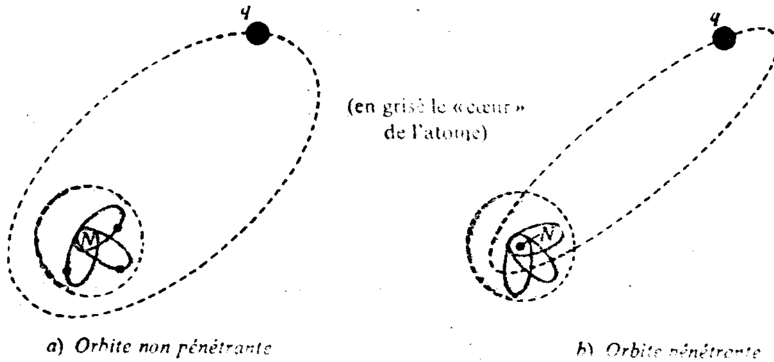
$$\theta\,\theta^* \sin\theta\, d\theta = \theta\,\theta^* \frac{d\Omega}{2\pi}$$

والشكل (٢ — ٥) يبين الكثافة الإحتمالية الزاوية $D(\theta)$ بالاحداثيات القطبية ، حيث نلاحظ أن المدار s له تناظر كروي .

٢ — ٤ — حالة كمون مركزي غير كولوني :

سندرس في هذه الفقرة حركة الكترون خارجي يتفاعل مع قلب الذرة المشكل من النواة والإلكترونات الأخـــرى حيث المجموعة كلها ذات تناظر كروي ، وهي حالة الذرات القلوية أو الذرات الشبيهة بالهيدروجين .

٢ — ٤ — ١ — مدارات متداخلة ومدارات غير متداخلة :



a) *Orbite non pénétrante*　　b) *Orbite pénétrante*

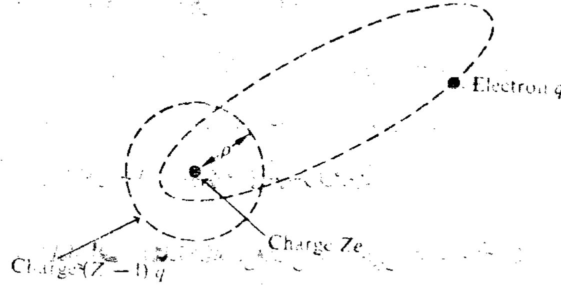
شكل (٢ — ٦ — ب) مدار متداخل　　شكل (٢ — ٦ — أ) مدار غير متداخل

الأول هوحالة مدار غير متداخل الإلكترون خارجي كما في الشكل (٢ — ٦ —أ) إذا قبلنا بأن التناظر المتوسط للغمامة المشكلة من قبل $Z - 1$ إلكترون داخلي هو كروي، فإن الالكترون يرى كمون كهربائي ساكن ناتج عن شحنة Ze للنواة ولتوزيع كروي للشحنة $(Z - 1)\,q$.

إذاً سيكون خاضع للـكمون مطابق إلى الكمون الناتج عن شحنة واحدة e وتبقى المعالجة التي تمت بالنسبة لذرة الهيدروجين في هذه الحالة صحيحة .

– على العكس إذا كان مدار الإلكترون الخارجي داخل ضمن قلب الذرة شكل (٢ – ٦ – ب) فإن الدراسة ستكون أكثر تعقيداً . إن Z — 1 إلكترون داخلي تكون موزعة على كرة ذات نصف قطر ρ .

إن تطبيق نظريات الكهرباء الساكنة يسمح بإيجاد كمون كهربائي ساكن V_{int} و V_{ext} في داخل وفي خارج الكرة ذات نصف القطر ρ شكل (٢ – ٧) .



شكل (٢ – ٧)

لدينـــا : الكمون خارج الكرة

$$V_{ext} = \frac{1}{4\pi\ \varepsilon_o}\,\frac{e^2}{r}$$

في داخل الكرة ذات نصف القطر ρ الكمون داخل الكرة هو :

$$V_{int} = \frac{1}{4\pi\ \varepsilon_o}\,\frac{Ze^2}{r} + \text{cte}\ .$$

تُحدَّد قيمة الثابتة بكتابة استمرارية تابع الكمون أثناء الإنتقال من الكرة ذات نصف القطـــر ρ

$$V_{int} = \frac{1}{4\pi\ \varepsilon_o}\left(\frac{Ze^2}{r} + \frac{e^2}{\rho} - \frac{Ze^2}{\rho}\right)$$

٢ – ٤ – ٢ – نموذج كوانتي للذرات بالكترون خارجي واحد :

رأينا أثناء دراسة الحالات الكوانتية الهيدروجينية بأنه من غير الممكن توضع

الإلكترونات على مدارات محددة ، إن مفاهيم المدار المتداخل والمدار غير المتداخل يجب أن يتحقق .

سنأخذ فقط بأنه عندما يكـون الإلكترون بالقرب من النواة فإنـه يرى طاقة كمـونية :

$$V(r) = \frac{-1}{4\pi\ \varepsilon_0} \frac{Z e^2}{r} + cte .$$

وعلى مسافة كبيرة من النواة يرى الكمون :

$$V(r) = \frac{-1}{4\pi\ \varepsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

سنبدأ حل معادلة شرودنجر بتحديد كمون مركزي شكاه التحليلي يوصف بشكل جيد الذرة وهو في تطابق جيد مع النتائج التجريبية .

بصورة عامة فإن الحل لا يتم إلا عددياً . هناك العديد من الطرق المستخدمة (Hartree , Thomas - Fermi) • وهي طرق صعبة لكـن سنستخدم تقريب مختصر للمشكلة ، سنأخذ تابع الطاقة الكمونية من الشكل :

$$V(r) = \frac{-1}{4\pi\ \varepsilon_0} \frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{b}{r}\right) = \frac{c}{r} \left(1 + \frac{b}{r}\right)$$

عندما r كبيرة الإلكترون بعيد عن النواة

$$V(r) = \frac{-1}{4\pi\ \varepsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

عندما r صغيرة الإلكترون بجانب النو ة

$$V(r) = \frac{-1}{4\pi\ \varepsilon_0} \frac{Z e^2}{r}$$

وبالتالي يمكننا تعيين المعامل b .

بتعويض قيمة $V(r)$ في القسم القطري من معادلة شرودنجر الموجودة سابقاً نجد :

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{h^2} E - \frac{2\mu}{h^2} \frac{c}{r} \left(1 + \frac{b}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0$$

باستخدام كميات مختزلة المعرفة بـ (9 - 2) نجد :

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} - \left[A - \frac{B}{r} + \frac{-Bb + l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0$$

إذا فرضنا l^* عدد ما :

$$l^* (l^* + 1) = l (l + 1) - Bb \qquad (2 - 21)$$

فإن المعادلة القطرية تأخذ نفس الشكل كما في الكفقرة السابقة مع إختلاف ، هو أن l^* ان يكون عدد صحيح والحل سيكون من الشكل :

$$\chi (r) = e^{-\sqrt{A}\, r} . u (r)$$

لن يكون هناك معنى فيزيائي إلا إذا كان لكثيرة الحدود $u(r)$ عدد محدود من الحدود .

من أجل أن تسمح بذلك علاقات التكرار المتعلقة بمعاملات كثيرة الحدود $u(r)$ فمن الضروري أن يكون p عدد صحيح موجب أو معدوم :

$$B = 2 (l^* + 1 + p) \sqrt{A}$$

بعد تعويض قيمة A و B نجد :

$$E = \frac{-R . h . c}{(l^* + p + 1)^2}$$

نلاحظ ظهور عدد p كامل في عبارة الطاقة وكذلك l^* المتعلق بالعدد الكوانتي l :

آ — ندعو n بالعدد الكوانتي الرئيسي والذي يساوي :

$$n = l + p + 1$$

ب — ندعو n^* بالعدد الكوانتي الفعال :

$$n^* = l^* + p + 1 = n - \Delta l$$

مع

$$\Delta l = l - l^*$$

ويمكننا أن نكتب عبارة الطاقة :

$$E = \frac{-R\,h\,c}{n^{*2}} = \frac{-R\,hc}{(n - \Delta l)^{*2}}$$

إذا كانت قيمة b صغيرة فإن $l = l^*$ ، من السهل إيجاد بدءً من العلاقة (21 - 2) Δl :

$$\Delta l \approx \frac{B\,.\,b}{2\,l + 1} = \frac{1}{l + ½}\;\frac{b}{a_1}$$

وبالتالي فإن سويات الطاقة تابع لـ n و l ، وستكون :

$$E_{n_l}\;\frac{-R.\,h.\,c}{\left(n - \frac{b}{a_1}\,\frac{1}{l + ½}\right)^2} \qquad (2-22)$$

إن الدراسة التي قمنا بها وذلك باستخدام الكمون

$$V(r) = \frac{c}{r}\left(1 + \frac{b}{r}\right)$$

تسمح لنا بأن نرى أن التوالد بـ l ، والمميز للمدارات الهيدروجينية قد ازداد وبأن مستوي الطاقة مميز بواسطة العددين الكوانتيين n و l .

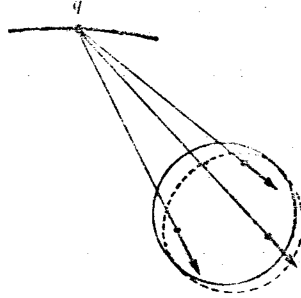
من العلاقة (22 - 2) نلاحظ أن القيمة الجبرية للطاقة تابع متزايد لـ l وسنرى فيما بعد المستويات المتعاقبة E_{n_l} على سلم الطاقة هذا الترتيب متعلق بشكل الكمون V(r) .

الجدول التالي يبين بعض القيم للعدد الكوانتي الفعال *n لذرة الصوديوم والمحسوب من قيم تجريبية للطاقة ، وذلك لقيم مختلفة لـ n و l .

	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
l = 0	1.627	2.643	3.648	4.651
l = 1	2.177	3.133	4.138	5.441
l = 2	2.99	3.989	4.987	5.989

$l = 3$	—	4.001	5.001	6.008
$l = 4$	—	—	—	—
$l = 5$	—	—	—	—
$l = 6$	—	—	—	—

من الجدول نلاحظ عندما تزداد قيم n و l فإن *n تأخذ قيم مجاورة أو قريبة من n ، هذه هي الحالة المطابقة للمدارات الغير متداخلة . أما عندما تتجاوز *n قيمة n فهذا يعود إلى النموذج الرياضي ويجب استخدام نظريات أدق تأخذ بعين الإعتبار التشويه بالنسبة للتناظر الكروي لقلب الذرة تشويه ناتج عن الحقل الكهربائي الناتج عن الإلكترون الخارجي . الشكل (٢ — ٨) .



Polarisation du cœur sous l'influence du champ électrique de l'électron.
En grisé le cœur qui a perdu la symétrie sphérique.

الشكل (٢ — ٨)

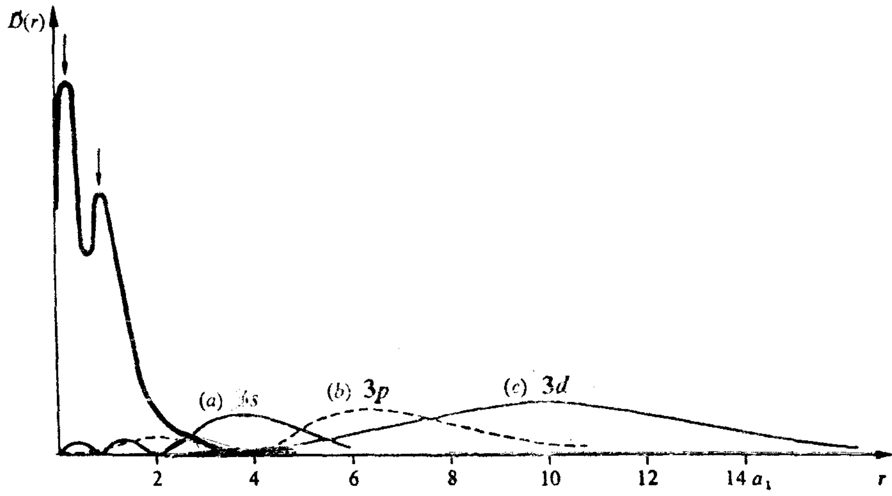
— استقطاب قلب الذرة تحت تأثير الحقل الكهربائي للإلكترون .

— (الخط المنقط) : قلب فقد تناظره الكروي .

والشكل (٢ — ٩) يعطي مخطط الكثافة لإحتمالية لذرة الصوديوم الخط العريض يمثل الكثافة الإحتمالية القطرية لإيجاد واحد من الكترونات القلب .

الخطوط a و b و c تمثل على التوالي الكثافات الإحتمالية القطرية لإلكترون خارجي في الحالات الكوانتية 3s , 3p , 3d ، حيث نلاحظ أن احتمال إيجاد الكترون 3d ضمن

القلب ضعيف جداً ويعتبر المدار 3d غير متداخل .



شكل (٢ — ٩)



الفصل الثالث

تقريب الالكترونات المستقرة في كمون مركزي

(التشكيلات الالكترونية)

٣ — ١ — التأثيرات المختلفة في ذرة معقدة :

Les differents interaction dans un atome complex

درسنا في الفصل السابق نموذجين بسيطين ، ذرة الهيدروجين (حركة الكترون بدون سبين ضمن كمون كهربائي ساكن (وذرات المعادن القلوية) حركة الكترون خارجي بدون سبين) وفي كلا الحالتين أهملنا العديد من التفاعلات المتبادلة ولكن في حالة دراسة كاملة لذرة معقدة يجب إدخال :

a) — التأثير المتبادل بين النواة المفروضة نقطية ، وبين الإلكترونات .

b) — التأثير المتبادل بين الإلكترونات مع بعضها البعض .

c) — التأثير المتبادل المغناطيسي لسبين الإلكترونات مع حركة المدار .

d) — التأثير المتبادل للعزوم المغناطيسية لسبين الإلكترونات فيما بينها .

إن وصف نواة ذرة يكون معقد لذلك يجب تصور حدود أخرى .

e) — تأثير متبادل للعزوم المغناطيسية المدارية أو سبين الإلكترونات مع العزم المغناطيسي للنواة .

f) — بالإضافة ، فإنه من المفيد عمل تصحيح يترجم الشكل الغير نقطي للنواة وكذلك توزع الشحن النووية عندما لاتملك توزيع كروي .

من كل ماسبق نرى أن دراسة ذرة هي مشكلة معقدةجداً ، لذلك نسعى إلى حل تقريبي يمكن ان يتم بإهمال بعض الحـدود . إن الحدين e و f ، يمكن إهمالهما لأنهما لايؤثران على مستوات الطاقة إلا بانتقال ضعيف جداً .

من أجل معظم الذرات يمكننا إيجاد معظم الأفكار بعمل الفرضيتين التاليتين :

α) — استخدام معادلة شرودينجر الغير نسبية .

β) — إن التأثير المتبادل (d) سبين — سبين ، أضعف من التأثير المتبادل c ، سبين — سبين هاتين الفرضيتين غير صحيحين بالنسبة لذرة الهيدروجين والهليوم، كما سنرى فيما بعد ، بعد الأخذ بعين الإعتبار لـ c،d ، فإن معادلة شرودينجر لجملة ذرية تكون معقدة جداً ولانعلم حلها إلا باستخدام تقريبات متعاقبة والحدود الأكثر أهمية للهاملتونيان تكون مطابقة للتأثير الكهربائي الساكن :

$$H = \sum_{i} -\frac{h^2}{2\,m}\Delta_i - \frac{1}{4\pi\ \varepsilon_o}\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j>i}\frac{1}{4\pi\ \varepsilon_o}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

المتراجحة $i < j$ ضرورية لتجنب العد مـرتين ، الحد Δ_j , r_{ij} مؤشر اللابلاسيان للالكترون i r_i المسافة بين النواة والإلكترون ، r_{ij} المسافة بين الإلكترون i ، والإلكترون j .

١ — التقريب الأول :

نفرض بأن الإلكـترونات مستقلة فيما بينها وتخضع الكمون مركزي $V(r)$ في هذه الحالة يصبح الهاملتونيان على الشكل :

$$H_o = \sum_{i} \left(\frac{-h^2}{2\,m}\Delta_i + V(r_i)\right)$$

بالطبع فإنه يمكننا أن نأخذ كصيغة لـ $V(r) = (-1/4\pi\varepsilon_o)(Ze^2/r_i)$ والتقريب

في هذه الحالة سيكون سيىء لأنه لم نأخـــذ بعين الإعتبار التأثير المتبادل إلكترون — الكترون ، ولتحسين التقريب الأول نحاول أن نمثل بصورة أفضل الحدين :

$$\frac{-1}{4\pi\ \varepsilon_o}\frac{Ze^2}{r_i} \quad , \quad \sum_{j>i}\frac{1}{4\pi\ \varepsilon_o}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

بواسطة كمون مركزي $V(r)$. وبهذا نكون عممنا الفصل السابق في حالة ذرة الهيدروجين وذرات العناصر القلوية حيث التأثير المتبادل لإلكترون خارجي مع قلب الذرة يأخذ بعين الإعتبار وذلك بتغير صيغة الكمون . بشكـــل حدسي فإنه يمكننا تصور نتيجة الحركة الدورية للإلكترونات ، القيمة المتوسطة لقوى التأثير المتبادل الكهربائية الساكنة الكترون — الكترون هي قوة مركزية . وبالتالي فإن حل شرودينجر مع H_o يتم بدقة .

2) التقريب الثاني :

يجب تصحيح نتائج التقريب السابق وأيضاً إضافة الحدود المغناطيسية المهملة أي أن نفرض :

$$H = H_o + T_1 + T_2$$

T_1 يمثل الخطأ المرتكب أثناء إستبدال حدي التأثير المتبادل الكهربائي الساكن لـ $V(r_i)$ أي :

$$T_1 = \sum_i \left[-\frac{1}{4\pi\ \varepsilon_o}\frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{j>i} \left[\frac{1}{4\pi\ \varepsilon_o}\frac{e^2}{r_{ij}} - V\ (r_i) \right]$$

لقد اخترنا $V\ (r_i)$ بحيث يكون T_1 أصغر ما يمكن .

T_2 يمثل التأثير المتبادل السبين — مدار .

يجب أن نضع هنا ملاحظة هامة جداً تحت الشكل الضمني لـ T_1 لايظهر إلا التصحيح الناتج عن التأثير المتبادل الكترون — الكترون . لكن عندما تعتبر الإلكترونات

كجزيئات تملك سبين فإن الحل لـ $H_o + T_1$ يدخل وصف حالة السبين للإلكترونات وذلك تابع لحد المتبادل K_{ij} .

٣ ـ ٢ ـ مستويات الطاقة لمجموعة ذات N الكترون مستقل ضمن كمون مركزي ـ التشكيلات :

٣ ـ ٢ ـ ١ : مستويات الطاقة : Niveaux d'énergie

يمكن أن نضع الهاملتونيان H_o تحت الشكل : $H_o = \sum_i h_i$ حيث :

$$h_i = \frac{-h^2}{2m} \Delta_i + V(r_i)$$

إن القيم الخاصة لـ H_o هي مجموع القيم الخاصة E_i للمؤثر h_i .

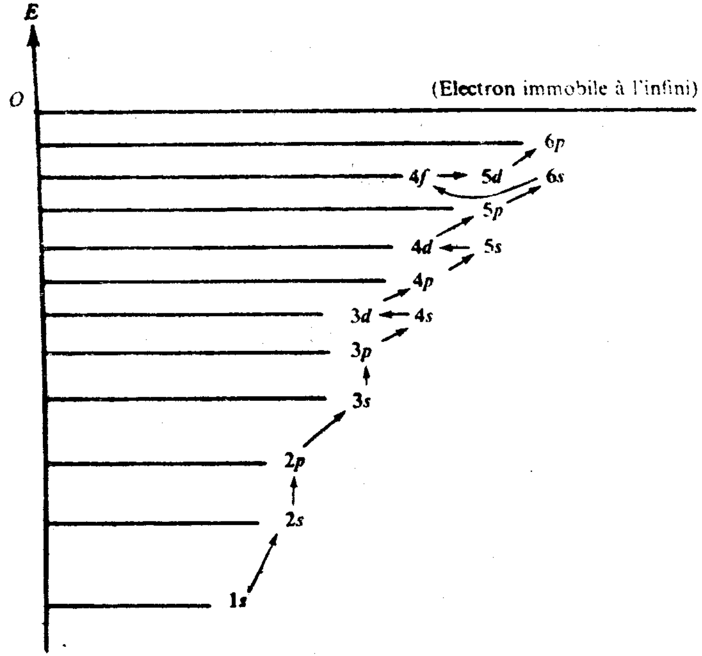
وجدنا في الفصل السابق أن مستويات الطاقة تابع لعددين كوانتيين n ، l . دارسين بشكل أكثر دقة نتحقق بأن الوضع المثالي لهذه المستويات يعتمد على القيمة الصحيحة لطاقة الكمون V(r) حيث تتعاقب بقيم متزايــدة للطاقة كما هو في الشكل (٣ ـ ١) .

حيث كل مستوي موصوف بالعدد n , l (بحرف) . نجد من أجل كل قيمة لـ n فإن الطاقة تابع متزايد للعدد الكوانتي l . (طاقة المدار الدائري أكثر ارتفاعاً من طاقة المدار البيضوي ذو نفس القطر) إذاً لإيجاد مستويات الطاقة المطابقة لـ H_o نطبق نظرية الجزيئات المتطابقة حيث التابع الخاص للمؤثر H_o هو معينة slater

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

أو تحت الشكل المكثف :

$$\psi = |\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N|$$



الشكل (٣ ـ ١)

وللتفصيل بصورة أوسع يمكن العودة إلى كتاب ـ الميكانيك الكم ـ (د . قيصر ..)

٣ ـ ٢ ـ ٢ : وصف الحالات الإلكترونية ، مدار ، مدار جزئي،تشكيلات الكترونية (البنية الالكترونية) :

حسب الفقرة السابقة إن التابع الموجي الكلي لذرة مشكلة من N إلكترون مستقل ، ناتج بدءً من التوابع الموجية لإلكترونات هذه الذرة ، سنوصف إذاً حالة الذرة المطابقة لكل حالة من مستويات الطاقة السابقة وذلك بوصف حالة كل واحد من الكتروناته وسنحدد بصورة خاصة العددين n و l لكل الكترون .

إن تقريب الكمون المركزي يسمح بإظهار الإلكترونات المطابقة لنفس قيمة n تكون موضوعة على مسافة متوسطة يمكن مقارنتها مع مركز القوة ، ينتج عن ذلك أن $V(r_i)$ له نفس القيمة . نقول بأن الإلكترونات المطابقة لنفس قيم n تكون على نفس

المدار (الطبقة) الإلكترونية . ونقول عن الإلكترونات التي تملك نفس (الطبقة) وبالإضافة تملك نفس العدد الكوانتي l أن لها نفس الطبقة الجزئية (مدار جزئي) سنرمز لكل طبقة جزئية برقم مساوي إلى العدد n متبوع بحرف مميز للعدد l .

نحصل على الوصف الكلي لحالة الذرة ، بالإشارة إلى كل طبقة جزئية ينتمي إليها الإلكترون ونقول عن هذا الوصف بأنه التشكيل Configuration للذرة .

مثـــال :

يرمز لتشكيل يحتري الكترونان في 1s والكترونات في 2s ، و 6 الكترونات في 2p بـ $1s^2\,2s^2\,2p^6$.

من بين كل التشكيلات للذرة فإن تشكيل واحد فقط يملك طاقة دنيا يقال عنه بأنه يشكل المستوى الأساسي (القاعدي) المطابق للبنية الأكثر إستقراراً . وكل التشكيلات الأخرى تدعى بالحالات المحرضة .

٣ ـ ٣ : مبدأ باولي والتوالد لتشكيل الكتروني :

Principle de pauli et dégenerescence d'une configuration

٣ ـ ٣ ـ ١ : الأعداد الكوانتية الأربعة ومبدأ باولي :

في الفصل السابق وجدنا ثلاث أعداد كوانتية n و l و m حيث العددين الكوانتيين l و m ، يميزان العزم الحركي الناتج عن حركة مدار الإلكترون . يلزمنا الآن إدخال العزم الحركي لسبين الإلكترون والمميز بالعدد الكوانتي m_s الذي يأخذ القيمة $\pm\frac{1}{2}$ ، إن التابع الموجي للإلكترون يجب أن يتغير ليأخذ بعين الإعتبار السبين بإختصار فإن الإلكترون في الذرة سيميز بأربع أعداد كوانتية :

n : العدد الكوانتي الرئيسي

l : العدد الكوانتي المعرف لعزم كمية الحركة المداري σ_l .

m_l : يعرف مركبات σ_l على محور **الكنتمة** .

$m_s = \pm\frac{1}{2}$: يعرف مركبات السبين الإلكترونية .

أما مبدأ باولي فينص على أنه في ذرة ما يجب أن تكون التوابع الموجية للإلكترونات الفردية كلها مختلفة واحد عن الآخر ، وأن إلكترونان لايمكنهما أن يملكا نفس قيم الأعداد الكوانتية الأربعة n , l , m_l , m_s ؛ لهذا المبدأ نتائج مهمة في فيزياء الذرة حيث :

١ — سيسمح لنا بتحديد العدد الأعظمي للإلكترونات ضمن الذرة والتي يمكنها أن تملك نفس الطاقة .

٢ — سيقودنا لتخمين رتبة التوالد للتشكيل الإلكتروني . وإن تشكيل الكتروني ما سيكون له مرتبة توالد معينة عندما ندخل في H ، الحدين T_1 ،T_2 فإنه سيظهر لنا تصحيحات في الطاقة هذه التصحيحات تزيد أو تنقص هذا التوالد .

٣ — ٣ — ٣ : العدد الأعظمي للإلكترونات المتعلقة بطبقة أو بطبقة جزئية :

Nombre maximal d'electron appartenant à la mème couche ou sous - couche

a) — حالة طبقة جزئية :

لنبحث عن العدد الأعظمي للإلكترونات التي تملك في نفس الوقت نفس قيم n و l ، هذه الإلكترونات يجب أن تختلف إما بقيم m_l (التي تأخذ $2l + 1$ قيمة حيث $-l < m < l$) وإما بواسطة m_s (يمكنها أن تأخذ قيمتين $+½$ أو $-½$) يوجد إذاً $2(2l + 1)$ حالة كـــوانتية مميزة مطابقـــة لنفس قيم n و l ، ويمكنها أن تملك $2(2l + 1)$ إلكترون على المدار الجزئي ذو العدد الكوانتي l .

$l = 0$	الكترون	s	العدد الأعظمي	2
$l = 1$	الكترون	p	» »	6
$l = 2$	الكترون	d	» »	10
$l = 3$	الكترون	f	» »	14

b) — حالة طبقة (مدار) :

لنحدد الآن العدد الأعظمي للإلكترونات التي يمكنها أن تملك نفس n لكن ذات أعداد كوانتية مختلفة لـ l , m_l , m_s ، نعلم أن $l \leqslant n - 1$.

باستخدام النتائج السابقة يتوجب علينا عمل الجمع للأعداد الأعظمية للإلكترونات لكل مدار جزئي الكترونات مع

الكترونات s $(l = 0)$

العدد الأعظمي		الكترونات p $(l = 1)$		أي عدد l	$l = n - 1$
2 +	......	6	...... +	$2(2l+1)$ +	.... $2(2n-1)$

والتي يمكن أن تكتب :

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2n + 4 \sum_{l=0}^{l=n-1} l = 2n + 4\,\frac{(n-1)n}{2} = 2n^2$$

$n = 1$ العدد الأعظمي هو 2 الكترون

$n = 2$ » » » $2 \times 2^2 = 8\,e^-$ (8 الكترون) .

$n = 2$ » » » $2 \times 3^2 = 18\,e^-$ (18 الكترون)

عندما يمتلك المدار (الطبقة) العدد الأعظمي من الإلكترونات يقال عنها أنها طبقة كاملة .

٣ — ٢ — ٣ : رتبة التوالد لتشكيل الكتروني :

ordre de degenerecence d'une configuration

رأينا في الفقرة (٣ — ٣ — ١) بأن تشكيل ما يملك رتبة للتوالد سنخمن الآن هذه الرتبة G .

حالة أولى : **الكترون واحد فقط ضمن طبقة جزئية** : ضمن التشكيل المعتبر لايوجد أي إلكترون مميز بنفس الزوج n و l ، يمكن للإلكترون i أن يأخذ حسب قيم m_l و m_s و Y_i حالة ، Y_i تمثل عدد الأمكنة في الطبقة الجزئية .

$$Y_i = 2(2l_i + 1)$$

وسيكون إذاً :

$$G = \prod_i Y_i$$

حالة مختلفة مطابقة لهذا التشكيل .

مثـــال :

حالة مجموعة بثلاث الكترونات فإن مرتبة التوالد حسب التشكيل :

$$1s\ 2s\ 2p \implies G = 2 \times 2 \times 6 = 24$$

$$2p\ 2d\ 2f \implies G = 6 \times 10 \times 14 = 840$$

حالة ثانية : الكترونات عديدة في الطبقة الجزئية : ضمن التشكيــل هناك X الكترون يملك نفس الأعداد الكوانتية n و l ، و لقيمة l هذه هناك الكترون يمكنه أن يأخذ $Y = 2(2l + 1)$ حــالة مختلفة مميزة بالأعداد المختلفة m_l و m_s .

لفهرست عدد الحالات الممكنة يجب علينا أن نأخذ بعين الإعتبار لمبدأ باولي وعدم تميز الإلكترونات . أي يجب أن نبحث عن عدد التوافيق Combinaison المطابقة لترتيب X كره غير مميزة ضمن Y خانة ، كل واحدة تحتوي بصورة أعظمية كرة واحدة .

نحصل على كل هـــذه التوافيق بتحقيق كل التباديل لـ Y خانة فيما بينها ، ليكن Y! تبديلة . لكن من بين كل هذه التبديلات ، يوجد عدد كبير لايؤدي إلى توافيق مميزة X! ، تعود لتبديل كرتين ، و (Y — X) ! مطابقـــة لتبديلات الخـــانات الفارغة ، لاتعطي تغيرات ظاهرة .

إذاً فإن عدد التوافيق الحقيقية المميزة هو :

$$g = \frac{Y!}{X!\,(Y - X)!}$$

يمثل العدد g عدد الحالات المختلفة المطابقة لـ X الكترون $Y = X \implies g = 1$

يتم الحصول على التوالد الكلي لتشكيل الكتروني بضرب g بالتوالد المتعلق بالطبقات

الجزئية الأخرى .

مثال (١) :

ماهي رتبة التوالد لـ $1s^2 2s^2 2p^2$ ؟

a) : 2 الكترون في 1s أي $X = 2 \quad Y = 2 \Leftarrow g = 1$

b) : 2 الكترون في 2s أي $X = 2 \quad Y = 2 \Leftarrow g = 1$

c) : 2 الكترون في 2p أي $X = 2 \quad Y = 6 \Leftarrow g = \frac{6!}{2!\,4!} = 15$

بعمل الجداء نجد :

$$G = 1 \times 1 \times 15 = 15$$

مثـــال (٢) :

ما هي رتبة التوالد لـ $1s^2 2s^2 2p^2 3p^1$

الجواب :

$$G = 15 \times 6 = 90$$

والجدول (٣ – ١) يعطي التشكلات الإلكترونية لبعض العناصر والجدول (٣ – ٢) يعطي جدول منadليف للعناصر الكيمائية .



	Couche	K	L		M			N				O					P						Q	
	Sous-couche	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	7s	
	55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				1							
	56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				2							
	57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1			2							Terres rares
	58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6				2							
	59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6				2							
	60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6				2							
	61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6				2							
	62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6				2							
	63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6				2							
	64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1			2							
	65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6				2							
	66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6				2							
	67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6				2							
	68 Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6				2							
	69 Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6				2							
Ligne 6	70 Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6				2							
	71 Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1			2							Éléments de transition (3e série)
	72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2			2							
	73 Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3			2							
	74 W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4			2							
	75 Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5			2							
	76 Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6			2							
	77 Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7			2							
	78 Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9			1							
	79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			1							
	80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2							
	81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	1						
	82 Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	2						
	83 Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	3						
	84 Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	4						
	85 At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	5						
	86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6						
	87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6					1	
	88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6					2	
	89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	1				2	Actinides
	90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	2				2	
	91 Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2		2	6	1				2	
	92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3		2	6	1				2	
	93 Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4		2	6	1				2	
	94 Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5		2	6	1				2	
	95 Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6		2	6	1				2	
Ligne 7	96 Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7		2	6	1				2	
	97 Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8		2	6	1				2	
	98 Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10		2	6					2	
	99 E	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11		2	6					2	
	100 Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12		2	6					2	
	101 Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13		2	6					2	
	102 No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14		2	6					2	
	103 Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14		2	6	1				2	

Tableau I. Configuration électronique des éléments.

جدول رقم (٣ ـ ١)

Couche		K	L		M			N				O					P						Q
Sous-couche		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	7s
	55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				1						
	56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				2						
	57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1			2						
	58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6				2						
	59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6				2						
	60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6				2						
	61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6				2						
	62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6				2						
	63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6				2						
	64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1			2						
	65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6				2						
	66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6				2						
	67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6				2						
	68 Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6				2						
	69 Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6				2						
Ligne 6	70 Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6				2						
	71 Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1			2						
	72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2			2						
	73 Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3			2						
	74 W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4			2						
	75 Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5			2						
	76 Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6			2						
	77 Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7			2						
	78 Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9			1						
	79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			1						
	80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2						
	81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	1					
	82 Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	2					
	83 Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	3					
	84 Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	4					
	85 At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	5					
	86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6					
	87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6					[illegible]
	88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6					2
	89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	1				2
	90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	2				2
	91 Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2		2	6	1				2
	92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3		2	6	1				2
	93 Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4		2	6	1				2
	94 Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5		2	6	1				2
	95 Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6		2	6	1				2
Ligne 7	96 Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7		2	6	1				2
	97 Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8		2	6	1				2
	98 Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10		2	6					2
	99 E	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11		2	6					2
	100 Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12		2	6					2
	101 Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13		2	6					2
	102 No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14		2	6					2
	103 Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14		2	6	1				2

Éléments de transition (3e série)

Actinides

Tableau I. Configuration électronique des éléments.

تابع جدول (٣ — ١)

Numéros des colonnes des anciennes tables de Mendeleieff.

Symbole de la dernière sous-couche	IA	IIA
1*s*	1 **H**	2 **He**
2*s*	3 **Li**	4 **Be**
3*s*	11 **Na**	12 **Mg**
4*s*	19 **K**	20 **Ca**
5*s*	37 **Rb**	38 **Sr**
6*s*	55 **Cs**	56 **Ba**
7*s*	87 **Fr**	88 **Ra**
	1	2

	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB	IIB
3*d*	21 **Sc**	22 **Ti**	23 **V**	24 **Cr**	25 **Mn**	26 **Fe**	27 **Co**	28 **Ni**	29 **Cu**	30 **Zn**
4*d*	39 **Y**	40 **Zr**	41 **Nb**	42 **Mo**	43 **Tc**	44 **Ru**	45 **Rh**	46 **Pd**	47 **Ag**	48 **Cd**
5*d*	71 **Lu**	72 **Hf**	73 **Ta**	74 **W**	75 **Re**	76 **Os**	77 **Ir**	78 **Pt**	79 **Au**	80 **Hg**
6*d*	89 **Ac**	90 **Th**	91 **Pa**	92 **U**						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB
2*p*	5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**
3*p*	13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **A**
4*p*	31 **Ga**	32 **Ge**	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**
5*p*	49 **In**	50 **Sn**	51 **Sb**	52 **Te**	53 **I**	54 **Xe**
6*p*	81 **Tl**	82 **Pb**	83 **Bi**	84 **Po**	85 **At**	86 **Rn**
	1	2	3	4	5	6

Nombre d'électrons dans la dernière sous-couche à l'état fondamental
(sauf exceptions signalées par un cercle)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4*f*	57 **La**	58 **Ce**	59 **Pr**	60 **Nd**	61 **Pm**	62 **Sm**	63 **Eu**	64 **Gd**	65 **Tb**	66 **Dy**	67 **Ho**	68 **Er**	69 **Tm**	70 **Yb**

N.B. Pour ne pas alourdir cette table les éléments transuraniens (instables) n'ont pas été indiqués.

Tableau II. Table de Mendeleieff.

جدول (٣ – ٢)

الفصل الرابع

العزوم الحركية وتعدد مستويات الطاقة

Moments cinétiques et Recensement des niveaux d'energie

إن حالة الذرة تكون مميزة ليس فقط بطاقتها وإنما بعزم حركتها الكلي .

يتم الحصول على هذا العزم الحركي بجمع مختلف العزوم الحركية التي تدخل في الـــذرة .

إن تحديد العزم الحركي الكلي لحالة ذرية يقدم فائدتين :

١ — يسمح بإيجاد العزم المغناطيسي الكلي والمتعلق به (أي بالعزم الحركي) بصورة كلية والذي نعلم قياسية في تجارب عديدة .

٢ — يسمح لنا بدراسة تفصيلية لمختلــف العزوم الحركية الأولية التي تجمع في داخل الذرة والشكل الذي توجه الواحدة بالنسبة للأخرى . هذه التوجيهات (عند توجيهات ممكنة) تطابق لقيم مختلفة للطاقة وتوالد كل تشكيل الكتروني يتواجد في هذه الحالة سيكون مرتفع . ليس من الممكن في الحالة العامة حساب هذه الطاقات لكن من السهل أن نتوقع عدد هذه القيم المنفصلة للطاقة يعني أن نقوم بتعداد مستويات الطاقــة المنفصلة والممكن مراقبتها وسنكــرس هــذا الفصل لهذه النقطة .

٤ – ١ – مركبات العزوم الحركية : Composition de moments cinétiques

٤ – ١ – ١ : نتائج الميكانيك الكمي المتعلقة بالعزوم الحركية :

يمكن أن يميز عزم حركي σ بكميتين يمكن مراقبتهما : طويلة $|\sigma|$ ومركبة على المحور oz σ_3 ، وهاتان الكميتان مميزتان بالعددين الكميتين j و m وتمثلان القيم الخاصة لـ σ^2 و لـ σ_z $\sigma_z = mh$.

$$|\sigma| = \sqrt{j(j+1)}\,h \quad \text{مع} \quad -j \leqslant m \leqslant +j$$

j عدد كامل أو نصف كامل $j = l + s$

إذا كان لدينا σ_1 ، σ_2 المميزين بالأعـداد الكوانتية m_1 ، j_1 ، m_2 ، j_2 فـإن :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

σ سيكون مميز بالعددين m و j حيث :

$$-j \leqslant m \leqslant j$$

$$|j_1 - j_2| \leqslant j \leqslant j_1 + j_2$$

ان القيم الممكنة لـ مساوية إلى $2j_1 + 1$ و $2j_2 + 1$.

٤ – ١ – ٢ – رمـوز : Notations

أثناء دراسة الذرة لابد من تعريف أعداد معينة للعزوم الحركية :

l = العدد الكمي المرافق لحركة مدار الالكترون .

s = العدد الكمي لسبين الإلكترون والذي يأخذ قيمة ½ .

j = العدد الكمي المرافق للعزم الحركي الكلي للإلكترون .

L= العدد الكمي المرافق إلى مجموع العزوم الحركية المدارية لإلكترونات الذرة .

S= العدد الكمي المرافق إلى مجموع العزوم الحركية لسبين الكترونات الذرة .

J= العدد الكمي المرافق للعزم الحركي الكلي للذرة .

سنرمز بـ $M_J , M_S , M_L , M_s , m_l$ للأعداد الكمية المغناطيسية المرافقة لمساقط العزوم الحركية السابقة على محور الكنتمة .

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$$

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$$

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{j}_i = \sum_i \mathbf{l}_i + \sum_i \mathbf{s}_i$$

باسقاط الأشعة على المحور oz نحصل على علاقات بين الأعداد الكمية المغناطيسية :

$$m_j = m_l + m_s$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i} \quad \text{،} \quad M_L = \sum_i m_{l_i}$$

$$M_J = M_L + M_S = \sum_i m_{j_i} = \sum_i m_{l_i} + \sum_i m_{s_i}$$

٤ – ١ – ٣ – العزم الحركي الكلي لطبقة جزئية ممتلئة :

إن العزم الزاوي الناتج لمجموعة الكترونات مشكلة طبقة جزئية ممتلئة يكون مساوياً الصفر وذلك حسب العلاقة :

$$\sigma_z = h \sum_i m + h \sum m_s = 0$$

سيكون لمجموعة إلكترونات الطبقة الجزئية الكاملة ، تناظر كروي ، هذه النتيجة

ستسهل لنا مشكلة البحث عن العزم الحركي الكلي لذرة ما . وإن البحث سيكون فقط عن العزم الحركي لإلكترونات الطبقة الأخيرة في الذرة والغير ممتلىء .

٤ ــ ٢ ــ التأثير المتبادل سبين ــ مدار : Interaction spin - orbite

لتفسير الحد T_2 سنعتبر حالة الكترون خاضع لكمون $V(r)$. إن الالكترون ذو سرعة v وذو سبين s يوصف مدار ذو عزم حركي

$$\sigma = r \wedge mv = \hbar l$$

سيتم الحساب على مرحلتين :

٤ ــ ٢ ــ ١ : الحقل المغناطيسي B في احداثيات متعلقة بالالكترون :

champ magnétique B′ dans le repèr liè a l électron

يتحرك الإلكترون ذو الشحنة $q = -e$ في كمون كهربائي ساكن :

$$V(r) = W(r) / q = - W(r) / e$$

في إحداثيات المختبر يوجد الحقل الكهربائي $E = - \text{grad}\, V$. لكن في إحداثيات مرتبطة بالإلكترون يوجد أيضاً كنتيجة لحركتة ولقوانين الكهرومغناطيسية النسبية حقل مغناطيسي B' يمكننا أن نحسبه إنطلاقاً من v و E ، لنعتبر بأن الإحداثيات الغاليلية $R(oxyz)$ و $R'(o'x'y'z')$ ، إحداثيات R' هي الإنتقال وحيد الشكل حسب إتجاه المحور ox بالنسبة لـ R وبسرعة v ويمكن حساب مركبات الحقل الكهربائي E والمغناطيسي B' بالجملة R' حسب النظرية النسبية كما يلي :

تحويلات لورنتز لمركبات الحقل :

تعطى قوة لورنتز بالعلاقة :

$$f = \frac{d}{dt} \frac{m v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = qE + \frac{q}{k} v \wedge B \qquad (٤ - ١)$$

الحد $(q/k)\, v \wedge B$ يشبه كل الشبه قوة مؤثرة على تيار موضوع في حقل مغناطيسي خارجي . كذلك نحصل على العمل الذي ينجزه الحقل المؤثر على شحنة ما بضرب

المعادلة السابقة سلمياً بـ **v** أي :

$$\mathbf{v}\frac{d\,p_o}{dt} = \frac{d\varepsilon_o}{dp_o}\frac{dp_o}{dt} = \frac{d\varepsilon_o}{dt} = \frac{dT}{dt} \qquad (٤ - ٢)$$

وهو يساوي إلى تغير الطاقة الحركية في واحدة الزمن هذا من الطرف الأيسر أما الطرف الأيمن لمعادلة f .

الحـــد :

$$\mathbf{v\,f} = q\,\mathbf{v}\,.\,\mathbf{E} + \frac{q}{k}\,\mathbf{v}\,[\mathbf{v}\wedge\mathbf{B}]$$

$$\mathbf{v}\,[\mathbf{v}\wedge\mathbf{B}] = 0$$

أي :

$$\frac{d\varepsilon_o}{dp_o} = \frac{dT}{dt} = q\,\mathbf{v}\,\mathbf{E} \qquad (٤ - ٣)$$

أي أن القوة المغناطيسية لاتقوم بعمل على الشحنة لأنها عامودية على سرعة الشحنة في كل لحظة .

والآن لنضرب المعادلة (٤ — ١) ولنضرب مركبتها على المحور ox بـ dt/dS والمعادلة (٤ — ٣) بـ dt/dS و V/c^2 حيث V السرعة النسبية لجملة الإحداثيات .

$$\frac{dt}{dS}\left\{\frac{dp_x}{dt} = qE_x + \frac{q}{k}\,[v_y\,B_z - B_y\,v_z]\right\} \qquad (٤ - ٤)$$

$$\frac{V}{c^2}\,\frac{dt}{dS}\left\{\frac{d\varepsilon_o}{dp_o}\right\} = \frac{V}{c^2}\,\frac{dt}{dS}\,q\,(v_x\,E_x + v_y\,E_y + v_z\,E_z) \qquad (٤ - ٥)$$

بطرح المعادلتين نجد :

$$\frac{d}{dS}\left(P_x - \frac{V\varepsilon}{c^2}\right) = \frac{dp_x}{dS}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}} =$$

$$q\left[\,E_x\frac{dt}{dS} + \frac{1}{k}\,B_z\frac{dy}{dS} - \frac{1}{k}\,B_y\frac{dz}{dS}\,\right)$$

$$- q \frac{V}{c^2} \left(E_x \frac{dx}{dS} + E_y \frac{dy}{dS} + E_z \frac{dz}{dS} \right)$$

$$= q \; E_x \left(\frac{dt}{dS} - \frac{V}{c^2} \frac{dx}{dS} \right) + q \left(\frac{B_z}{k} - \frac{V}{c^2} E_y \right) \frac{dy}{dS} -$$

$$- q \left(B_y / k - \frac{V}{c^2} E_z \right) \frac{dz}{dS}$$

لكن المقدار dS لامتغير لذلك ينبغي أن تحول الكميات التي في الطرف الأيمن وفق :

$$x' = \frac{x - v\,t}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad ; \quad t' = \frac{t - v_x / c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

بمفاضلة هاتين العلاقتين :

$$\frac{dt}{dS} - \frac{V}{c^2} \frac{dx}{dS} = \frac{dt'}{dS} \sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}$$

$$\frac{dy}{dS} = \frac{dy'}{dS} \, , \quad \frac{dz}{dS} = \frac{dz'}{dS}$$

بتسقيم طرفي المعادلة على $\sqrt{1 - (V^2 / c^2)}$ ويضربها بـ dS / dt نحصل على معادلة مركبة الدفع على x في الإحداثيات الجديدة .

$$\frac{dP'_x}{dS} \sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}} =$$

$$q \, E_x \frac{dt'}{dS} \sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}} + q \left(\frac{B_z}{k} - \frac{V}{c^2} E_y \right) \frac{dy'}{dS} -$$

$$- q \left(\frac{B_y}{k} - \frac{V}{c^2} E_z \right) \frac{dz'}{dS}$$

إذاً :

$$\frac{dP'_x}{dt} = qE_x + \frac{\frac{q}{k} B_z - \frac{qV}{c^2} E_y}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} dy'/dt - \frac{\left(\frac{q}{k} B_y - \frac{qV}{c^2} E_z \right)}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} dz'/dt'$$

أي حسب مبدأ النسبة العام يجب أن تكتب على الشكل :

$$\frac{dP'_x}{dt} = e\,E'_x + \frac{q}{k}\,B'_z\,\frac{dy'}{dt'} - \frac{q}{k}\,B'_y\,\frac{dz'}{dt'}$$

أي أنه :

$$E'_x = E_x$$

$$B'_y = -\left(B_y + \frac{k}{c^2}\,VE_z\right) / \sqrt{1 - V^2/c^2}$$

$$B'_z = \left(B_z - \frac{k}{c^2}\,VE_y\right) / \sqrt{1 - V^2/c^2}$$

بنفس الطريقة نوجد تحولات لورنتز للحقل الكهربائي .

على عكس الإحداثيات ، فإن المركبات العرضية لا الطولية هي المتحولة في الحقل .

أو بشكل آخر نجد :

$$B'_x = B_x$$

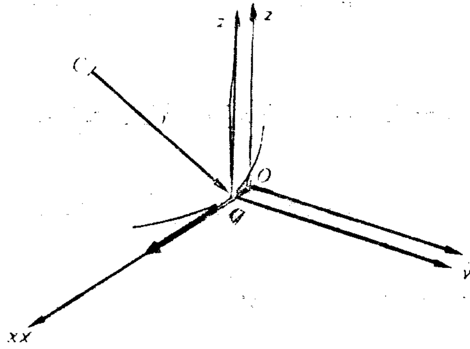
$$E'_x = E_x$$

$$E'_y = \frac{E_y - \frac{V}{k}\,B_z}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} \quad ; \quad B'_y = \frac{B_y + \frac{\varepsilon_0\,\mu_0}{k}\,v\,E_z}{\sqrt{1 - V^2/c^2}}$$

$$E'_z = \frac{E_z + \frac{V}{k}\,B_y}{\sqrt{1 - V^2/c^2}} \quad ; \quad B'_z = \frac{B_z - \frac{\varepsilon_0\,\mu_0}{k}\,v\,E_y}{\sqrt{1 - V^2/c^2}}$$

إن مشكلتنا أكثر تعقيداً بسبب الحـركة الغير مستقيمة للإلكترون علماً بأن $\varepsilon_0\,\mu_0\,c^2 = k^2$ في الواحدات MKSA يكتب $K = 1$ وفي الواحدات CGS $K = C$ و $4\pi\,\varepsilon_0 = 1$.

سنبرهن عند لحظة خاصة t ، ونختار كإحداثيات متحركة R′ ، إن إحداثيات غاليليه مماسه لحركة الإلكترون في هذه اللحظة : مبدؤها 0′ يتطابق مع الإلكترون في هذه اللحظة ، وسرعتها v تتطابق مع سرعة الإلكترون في نفس اللحظة t ، المحور o′x′ محمول إذاً على مماس المدار . نختار أيضاً إحداثيات (R) مرتبطـة بالمختبر ذات محاور مبدؤها o تنطبق مع مكان الإلكترون في اللحظة t كما في الشكل (٤ — ١) وبين الإحداثيات R′ , R نطبق علاقات التحويل لحقول السابقة .



شكل (٤ — ١)

نفرض أن $v << c$ وأن الحقل المغناطيسي معدوم في إحداثيات المخبر أي :

$$B_x = B_y = B_z = 0$$

تصبح علاقات التحويل على الشكل :

$$B'_x = 0$$

$$B'_y = \frac{\varepsilon_0 \mu_0}{k} v E_z = \frac{k}{c^2} v E_z$$

حيث $\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = k^2$.

$$B'_z = - \frac{\varepsilon_0 \mu_0}{k} v E_y = - \frac{k}{c^2} v E_y$$

أو تحت شكل شعاعي ، مستقلاً عن المحاور الخاصة التي خدمتنا في الحساب :

$$B' = \frac{k}{c^2} (E \wedge v)$$

٤ – ٢ – ٢ : التأثير المتبادل للعزم المغناطيسي للسبين مع الحقل المغناطيسي 'B :

Interaction du moment magnétique de spin avec Le champ magnétique B′

طاقة التأثير المتبادل سبين – مدار والتي سندعوها ΔE تنتــج من التأثير المتبادل بين الحقل المغناطيسي 'B والعزم المغناطيسي للسبين :

$$\mu_s = \frac{1}{k}\frac{q}{m}\sigma_s = \frac{1}{k}\frac{q}{m}\hbar s = -2\beta S$$

q سالبة ، بينما مغنيتون بور β (magneton de Boher) موجب .

ΔE في الميكانيك الكلاسيكي :

$$\Delta E = -\mu_s B'$$

إلا أنه يجب مــلاحظة أن 'B له إتجاه في إحداثيات معممة لحظيــة ('R) وان الإلكترون يقفز من إحداثيات 'R إلى أخرى مماسة 'R في هذه الحالة نحصل على طاقة الإرتبــــاط :

$$\Delta E = -\tfrac{1}{2}\mu_s . B'.$$

ليس من الصعب عمل الحساب الدقيق لـ ΔE . إن الحقل الكهربائي الساكن E ينتج من :

$$E = -\operatorname{grad} V = -\operatorname{grad}\frac{-W(r)}{e} = \frac{1}{e}\frac{dW}{dr}.\frac{r}{|r|}$$

(r نصف قطر الشعاع الموجهة من مركز القوة c نحو الإلكترون '0) .

إذا كتبنا :

$$B' = \frac{k}{c^2 m} E \wedge m v = \frac{k}{c^2 m e}.\frac{1}{r}\frac{dW}{dr} r \wedge m v .$$

وبأخذ $\sigma_l = r \wedge m v$ بعين الإعتبار نجد أن :

$$B' = \frac{k}{c^2 m e r}\frac{dW}{dr}\sigma_l = \frac{k}{m e c^2 r}\frac{dW}{dr}\hbar l$$

طاقة التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسي μ_s والحقل تساوي إلى :

$$\Delta E = -\tfrac{1}{2}\,\mu_S \,.\, B' = -\tfrac{1}{2}\left(\frac{-1}{k}\,\frac{e}{m}\,h\,s\right).\,B'$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{2\,m^2\,c^2\,r}\,.\,\frac{dW}{dr}\,\boldsymbol{l}\,.\,s$$

مـــلاحظة هامـــة :

إن dV/dr سالب ينتج أن dW/dr موجب والكمية التي تسبق الجداء السلمي $\boldsymbol{l}\,.\,s$ موجبة .

يمكن تعميم العلاقة السابقة لـ N الكترون :

$$T_2 = \sum_i \frac{h^2}{2\,m^2\,c^2\,r_i}\,\frac{\partial W_i}{\partial r_i}\,l_i\,.\,s_i$$

حيث W_i الكمون الذي يتحرك ضمنه الإلكترون i ، وبما أن T_2 هو حد تصحيح فيمكننا إهمال الجزء الغير مركزي في $W_i\,(r)$ وسيكون $W_i\,(r)$ الكمون الذي يدخل في H_o .

٤ ـ ٣ : مبدأ حساب سويات الطاقة للذرات المتعددة الإلكترونات :

Principle du calculds des niveaux d'énergie dans les atomé à plusieurs élcctrons

إن التوالد لتشكيل بنية الكترونية معطاة سيكون مرتفع جزئياً ، وسنحصل على عدة مستويات للطاقة مطابقة لنفس التشكيل ، هذا التمثل سيكون مطابق أكـثر للحقيقة . هناك مفهومان متعاقبان للمشكلة يجب أن نميزها :

ـ باعتبارات عامة متعلقة بصورة خاصة بتناظر المسألة ومن الممكن بدءً من

$$H = H_o + T_1 + T_2$$

أن نبين كيف يكون التوالد مرتفع وماهي المعاملات (العزوم الحركية) التي تسمح بتمييز مستويات الطاقة المميزة .

– خطوة لاحقة وهي طريقة استخدام الطرق التقريبية ثم الحساب العددي وذلك لتحديد وضع مستويات الطاقة .

والفصل القادم سيكون مخصص لهذه المشكلة .

٤ – ٣ – ١ : التقريبات الممكنة على الهاملتونيان :

Les approximations possible sur le hamiltonien :

إذا كان H هو الهاملتونيان الذي يوصف ذرة معزولة في الفضاء ، J العزم الزاوي فــإن :

$$[H, J] = 0$$

وبما أنه من غير الممكن أن نحل بشكل دقيق المسألة الموصوفة بـ H فإننا سنناقش المسألة على خطوات :

a – الخطوة الأولى (الخطوة a) : هي تقريب الإلكترونات المستقلة في كمــون مركزي الحل هــو التشكيلات الإلكترونية المدروسة سابقاً .

الخطوات اللاحقة تعتمد على T_1 و T_2 .

b – الخطوة الثانية (الخطوة b) : يرفق بـ H_o إما T_1 وإما T_2 .

– $H_1 = H^o + T_1$ إذا كان $T_1 >> T_2$

– $H_2 = H_o + T_2$ إذا كان $T_1 << T_2$

c – بعد الحصول على مستويات الطاقة المطابقة لـ H_1 أو لـ H_2 فالخطوة c هي دراسة التصحيحات الضعيفة التي يجب إضافتها على هذه النتائج لترجمة تأثير الحد الذي أهمل .

– إما تأثير T_2 على الوصف المطابق لـ H_1 : في هذه الحالة لدينا ارتباط L – S (couplage L – S) (حالة $T_1 >> T_2$) .

وإما تأثــير T_1 على الوصف المطابــق لـ H_2 : ارتباط j – j (couplage j – j)

حالـة $(T_1 << T_2)$.

٤ – ٣ – ٢ : الإرتباط L – S (Le Couplage L - S) :

سنبدأ بالخطوة b : ليكن $H_1 = H_0 + T_1$ الهـاملتونيان الذي يوصف ذرة معزولة ؛ $[H_1 , S] = 0$ وكذلك $[H_1 , L] = 0$, $[H_1 , J] = 0$ حيث

$$J = \sum_i j_i \quad , \quad L = \sum_i l_i \quad , \quad S = \sum_i s_i$$

يمكننا استخلاص النقاط التالية :

١ – تفرض خواص التبادل السابق أن تكون مختلف الحالات الخاصة لمجموعـة موصوفة بـ H_1 مميزة بزوج من القيم الممكنة للأعداد الكمية S , L . طاقة التأثير الكهربائية الساكنة للإلكترونات تعتمد عـلى الأوضاع المختلفـة للمدارات الإلكترونية ، إذاً تعتمد على التوجيهات المتعلقة بالأشعة l_i فيما بينها : لكن هذه التوجيهات تحدد الشعاع L ؛ وبالتالي فإن الطاقة ستختلف من أجل كل قيمة لـ L ، تفرض أفعال التبادل أن تعتمد الطاقة ليس فقط على L وإنما أيضاً على قيمة S .

٢ – في H_1 لايوجد أي حد يترجم التوجيهات المتعلقة بالأشعة s_i , l_i ، كل الحالات التي تملك قيم معطية لـ L و S مهما كانت قيمة J سيكون لها نفس الطاقـة وستبقى متوالدة .

٣ – القيم الممكنة لـ $\bar{L}$ هي $(2L + 1)$ توجيهه العزم بالنسبة لمحور التكميم . ونفس الشيء بالنسبة لـ S ، يوجد $(2S + 1)$ توجيه ممكنة . وستكون رتبة التوالد لمستوي طاقة مميز بـ L و S مساوية إلى $(2 L + 1) (2 S + 1)$ نحصـل على مستويات الطاقة المتقطعة الناتجة من نفس التشكيل الإلكروني بالبحث عن S , L الملازمة لهذا التشكيل . $L = S = O$لطبقة جزئية كاملة أي يكفي البحث عن قيم لـ S , L المطابقة للطبقة الجزئية الغير كاملة في التشكيل .

نصل الآن على الخطوة c . إن الهاملتونيان $H = H_0 + T_1 + T_2$ لايتبادل مع

L ولا مع S وإنما $[H, J] = 0$. ستكون الحالات الخاصة مميزة فقط بالعدد الكمي J وسيرتفع التوالد .

طاقة التأثير المتبادل سبين – مدار T_2 تعتمد على التوجيهات المتعلقة بالأزواج l_i , s_i وبالنتيجة بالزوج L و S وهذه تحدد $J = L + S$ وهكذا نفهم بأن كل قيمة للعدد الكمي J تطابق لقيمة مختلفة للطاقة . تدعى بالبنيات الناعمة structure fin هذه الفروق من الطاقة بين المستويات لنفس قيم S و L لكن ذات قيم J المختلفة الناتجة عن تأثير T_2 .

كل مستوي طاقة مميز بـ J سيكون متوالد $(2J + 1)$ مرة .

نحصل على كل مستويات الطاقة المنفصلة الناتجة من ذات المستوي $(L - S)$ وذلك بالبحث عن كل قيم J .

يدعى العدد $2S + 1$ بالتعددية multiplicité المستوي (L, S) (خطوة b) .

إن المستويات المميزة بـ J تكون متجاورة جداً باعتبار أن الحد T_2 صغير بالنسبة للحدود الأخرى في H يقال بأنها تشكل تعددية :

– فردية Singulet إذا كان $2S + 1 = 1$, $S = 0$

– زوجية doublet إذا كان $2S + 1 = 2$, $S = 1/2$

– ثلاثية Triplet إذا كان $2S + 1 = 3$, $S = 1$

– رباعية quadriplet إذا كان $2S + 1 = 4$, $S = 3/2$

الشكل التالي (٤ – ٢) يلخص الخطوات الثلاثة a , b , c في حالة تشكيل $p - p$ (ذرة الكربون) أي يبين البنية الناعمة لسويات الطاقة للتشكيل $p - p$ في الاقتران $L - S$ ما بين الأقواس هو رتبة التوالد :

Etape a) الخطوة	Etape b) الخطوة	Etape c) الخطوة
Solution de H_0	Solution de $H_1 = H_0 + T_1$	Solution de $H = H_0 + T_1 + T_2$
Energie [15]	Energie $L = 0 \quad S = 0$ [1] $L = 2 \quad S = 0$ [5] $L = 1 \quad S = 1$ [9]	Energie $J = 0$ $^1S_0$ [1] $J = 2$ $^1D_2$ [5] $J = 2$ $^3P_2$ [5] $J = 1$ $^3P_1$ [3] $J = 0$ $^3P_0$ [1]
Niveau d'énergie de la configuration p-p dans l'approximation du potentiel central.	Le terme T_1 définit des niveaux caractérisés par des couples L, S.	Le terme T_2 définit des niveaux caractérisés par le nombre J

شكل (٤ — ٢)

الحدود الطيفية : Terms Spectroscopique

هي مستويات الطاقة المميزة بالأعداد الكمية S , L حيث يرمز لهذه الحدود بالأحرف الكبيرة كما في :

L = 0 , 1 , 2 , 3 , 4 , . .

الحد الطيفي   S P D F G . . .

يوضع على الطرف الأيسر العلوي من الحد الطيفي قيمة التعددية وعلى الطرف الأيمن الأسفل قيمة J وكذلك بضرب الحد برقم الطبقة n كما في :

$$n\ ^{2S+1}[L \text{ الحرف المميز لـ }]_J$$

مثـــال :

$6\ ^1S_0$ الحد الطيفي هو (. . .) $6s^2$

$7\ ^3p_2$ الحد الطيفي هو (. . .) $6s\,7p$

٤ — ٣ — ٣ — الإرتباط j-j (Le couploge j — j) :

في الخطوة b يمكن أن يكتب H_2 على الشكل :

$$H_2 = \sum_i \left[\frac{-h^2}{2\,m_i} \Delta_i + W(r_i) + l_i\, s_i \frac{h^2}{2 m_i^2 c^2 r_i} \frac{dW(r_i)}{dr_i} \right]$$

كل واحد من الالكترونات المعزولة والمتحرك في كمون مركزي سيكون له مستويات طاقة مميزة j_i العدد الكمي للعزم الحـــركي الكلي وكذلك لـ s_i, l_i ، إن الحالات الخاصة للإلكترون ستميز ليس فقط بـ n_i و l_i وإنما أيضاً بـ j_i ، إن j_i يأخذ القيمتين $l_i + ½$ و $l_i - ½$ فقط . مستويات الطاقة لـ H_2 يمكن إيجادها بدون صعوبة ، الطاقة هي مجموع الطاقات المنفردة للإلكترونات .

إن مستوي ما يميز بـ n_i و l_i و j_i للإلكترونات المنفردة . الشكل (٤ — ٣) يبين مستويات الطاقة في حالة الكترونات $n\,p'\,p'$ المميزة بقيم j المساوية إلى ½ و $^3/_2$.

إن الجزء b يحدد مستويات الطاقة لـ H_2 .

سنلاحظ تبعاً لمبدأ عدم التميز ، بأن حالتين $j_1 = ½$, $i_2 = 3/2$ و $j_1 = {}^3/_2$ و $j_2 = 1/2$ لهما نفس القيمة من الطاقة .

Etape *a)*	Etape *b)*	Etape *c)*
Solution de H_0	Solution de $H_2 = H_0 + T_2$	Solution de $H = H_0 + T + T_2$
Energie (2 électrons *p*)	Energie	Energie
[15]	$j_1 = j_2 = 3/2$ [6]	3/2 3/2 $J = 0$ [1]
		3/2 3/2 $J = 2$ [5]
	$j_1, j_2 = 1/2, 3/2$ [8]	3/2 1/2 $J = 2$ [5]
		3/2 1/2 $J = 1$ [3]
	$j_1 = j_2 = 1/2$ [1]	2 1/2 $J = 0$ [1]

الشكل (٤ — ٣) يبين البنية الناعمة لمستويات الطاقة للتشكيل p — p في الإرتباط j — j [حالة المستوي القاعدي للرصاص $6\,p^2$ (...)]

الجزء (c) من الشكل السابق يعطي النتيجة في حالة ذرة بإلكترونين في p ، حيث حسبنا قيم رتب التوالد كما يلي :

$l_1 = 1$	$j_1 = l_1 + s_1 = 3/2$	$(3/2\ ,\ 3/2)$
$s_1 = ½$	$j_1 = l_1 - s_1 = ½$	$(3/2\ ,\ ½)$
$l_2 = 1$	$j_2 = l_2 + s_2 = 3/2$	$(½\ ,\ 3/2)$
$s_2 = ½$	$j_2 = l_2 - s_2 = ½$	$(½\ ,\ ½)$

$m_{j_1} =$	m_{j_2}	M_J	
3/2	3/2	3	مرفوض حسب باولي
	½	2	
	—½	1	
	—3/2	0	
½	3/2		رأينا هذه الحالة سابقاً
	½		مرفوضة حسب باولي
	—½	0	
	—3/2	—1	
	3/2	1	رأيناها سابقاً :
	½	0	
	—½		مرفوضة حسب باولي
	—3/2	—2	
—3/2	3/2	0	رأيناها سابقاً
	½	—1	
	—½	—2	

مرفوضة حسب باولي   — 3   —3/2

رتبة التوالد [6]

والمجموعة (3/2 , 3/2) تطابق J = 2 , J = 0 .

أما المجموعة (½ , 3/2)

$m_{j_1} = 3/2$	$m_{j_2} = ½$	$M_J = 2$
	—½	1
1/2	½	1
	—½	0
—1/2	½	0
	—½	—1
—3/2	½	—1
	—½	—2

[8]

رتبة التوالد إذاً [8] ونجد أن هذا يُطابق J = 2 , J = 1

أما الزوج (½ , ½) فتطابق إلى رتبة توالد [1] وإلى J = 0 .

٤ — ٤ : تحديد العزوم الحركية وتعداد مستويات الطاقة المختلفة لتشكيل الإلكتروني :

Determination des moments Cinétiques et Recensement des differents niveaux d'energie d'une configuration :

سنظهر في هذه الفقرة كيف يمكننا أن نجد العدد الصحيح لمستويات الطاقة المنفصلة المطابقة لنفس التشكيل وإعطاء كل مستوي منها عزم حركي . يجب اعتبار حـــالتين :

٤ — ٤ — ١ : الكترونات في طبقات جزئية مختلفة (حالة الكترونين غير متطابقين) :

Electrons appartenaent à des sons - couches toutes diffetrents

مثـــال :

np mp أو ns np

يجب تحديد الأعداد الكمية L , S , J وذلك بالبحث عن كل التوافيق الممكنة في البداية s_i ، l_i ثم S ، L ، عند كل قيمة لـ J التي نحصل عـليها بشكل مختلف (بدءً من قيم L أو S المختلفة) . تطابق مستوي طاقة منفصل .

والجدولين (٤ ــ ٤) و (٤ ــ ٥) يشرحان المثالين السابقين :

Etape *a*	Etape *b*			Etape *c*		
Configuration	*S*	*L*	Ordre de dégénérescence $(2S+1).(2L+1)$	*J*	Terme spectral	Ordre de dégénérescence $2J+$
ns-np $l_1 = 0 \quad l_2 = 1$ Ordre de dégénérescence $(4l_1+2)(4l_2+2) = 12$	0	1	3	1	$^1P_1$	3
	1	1	9	0	$^3P_0$	1
				1	$^3P_1$	3
				2	$^3P_2$	5
	2 niveaux distincts			4 niveaux distincts		

جدول (٤ ــ ٤)

٤ ــ ٤ ــ ٢ : الكترونات متكافئة (متطابقة) (تنتمي لنفس الطبقة الجزئية):

Electrons equivalents

الإلكترونات المتكافئة أي الإلكترونات التي لها نفس العددين الكميين l, n .

مثـــال :

$A = (\ldots)\,np^2$ وسنشرح الطريقة بأخذ المثال السابق :

$$G = \frac{Y!}{X!\,(Y-X)!} = 15$$

Etape *a*	Etape *b*			Etape *c*		
Configuration	S	L	Ordre de dégénérescence $(2S+1)(2L+1)$	J	Terme spectral	Ordre de dégénérescence $2J+1$
np-mp $l_1 = 1 \quad l_2 = 1$ Ordre de dégénérescence $(4l_1+2)(4l_2+2) = 36$	0	0	1	0	$^1S_0$	1
		1	3	1	$^1P_1$	3
	0	2	5	2	$^1D_2$	5
	1	0	3	1	$^3S_1$	3
	1	1	9	0 1 2	$^3P_0$ $^3P_1$ $^3P_2$	1 3 5
	1	2	15	1 2 3	$^3D_1$ $^3D_2$ $^3D_3$	3 5 7
	6 niveaux distincts			10 niveaux distincts		

جدول (٤ — ٥)

لنملىء الجدول التالي (٤ — ٦) حيث نضع على المحور الأفقي $m_l = (-1,0,1)$ و $m_s(-½ , ½)$ ، ونفس الشيء بالنسبة للمحور العامودي . نعرف بهذه الطريقة ٣٦ خلية لكن نلاحظ :

(١) بأن الخلايا التي على القطر الرئيسي مطابقة لحالات تملك الكترونين لهما نفس الأعداد الكمية الأربعة إذاً يجب حذفها .

(٢) من الممكن حذف الحالات الممثلة بخليتين متناظرتين با لنسبة للقطر الرئيسي .

وبالتالي تبقى عدد الحـــالات مساوي إلى 15 . في كل خلية وضعنا العددين M_L و M_s :

$$M_s = m_{s_1} + m_{s_2} \quad \text{و} \quad M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$$

m_{l_2}	m_{s_2} \ m_{l_1}	1	1	0	0	−1	−1
	m_{s_1}	1/2	−1/2	1/2	−1/2	1/2	−1/2
1	1/2						
1	−1/2	2 0					
0	1/2	1 1	1 0				
0	−1/2	1 0	1 −1	0 0			
−1	1/2	0 1	0 0	−1 1	−1 0		
−1	−1/2	0 0	0 −1	−1 0	−1 −1	−2 0	

(e) (d) (c) (b) (a)

$^1S_0$ ^3P $^1D_2$

Dans chaque case: $m_L\ m_S$

الجدول (٤ — ٦)

نلاحظ أنه $M_L = 2$ ، $M_s = 0$ و $M_L = -2$ و $M_s = 0$ أي لدينا حد ^1D ومجموعة الخلايا على الخط (a) لقيم الحد ^1D .

$M_L = 1$ ، $M_s = 1$ و $M_L = 1$ ، $M_s = -1$ ، التعددية $S = 1$ و $L = 1$ يجب أن تتوجد والمستويات المطابقة هــي $^3P_2 , ^3P_1 , ^3P_0$ وهي مــوضوعة على الخطوط d , c , b .

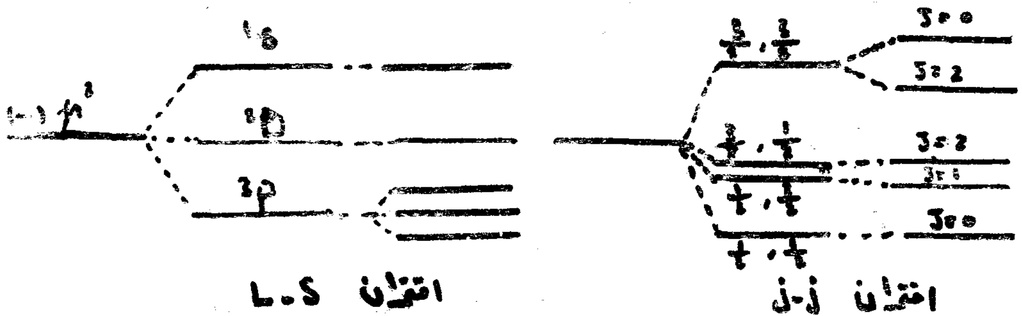
الخط الأخير e يطابــق $^1S_0$. وباختصار بالتشكيــل p — p يحتوي خمس سويات معطاة في الجدول (٤ — ٧) .

Etape *a*	Etape *b*			Etape *c*		
Configuration	S	L	Ordre de dégénérescence $(2S+1)(2L+1)$	J	Terme spectral	Ordre de dégénérescence $2J+1$
np-np $l_1 = 1$ $l_2 = 1$ Ordre de dégénérescence $G = 15$	0	0	1	0	$^1S_0$	1
	0	2	5	2	$^1D_2$	5
	1	1	9	0	$^3P_0$	1
				1	$^3P_1$	3
				2	$^3P_2$	5
	3 niveaux distincts			5 niveaux distincts		

جدول (٤ — ٧)

٤ — ٤ — ٣ : قواعد هوند : La régle de Hund

إن مستوي الطاقة الأصغري (الدينوي) لتشكيل الكتروني ما يملك أكبر قيمة ممكنة لـ S . ومن أجل هذه القيمة لـ S يملك أكبر قيمة ممكنة لـ L . فمثلاً في مثالنا السابق تصبح مستويات الطاقة كما في الشكل ذي الرقم (٤ — ٨) .

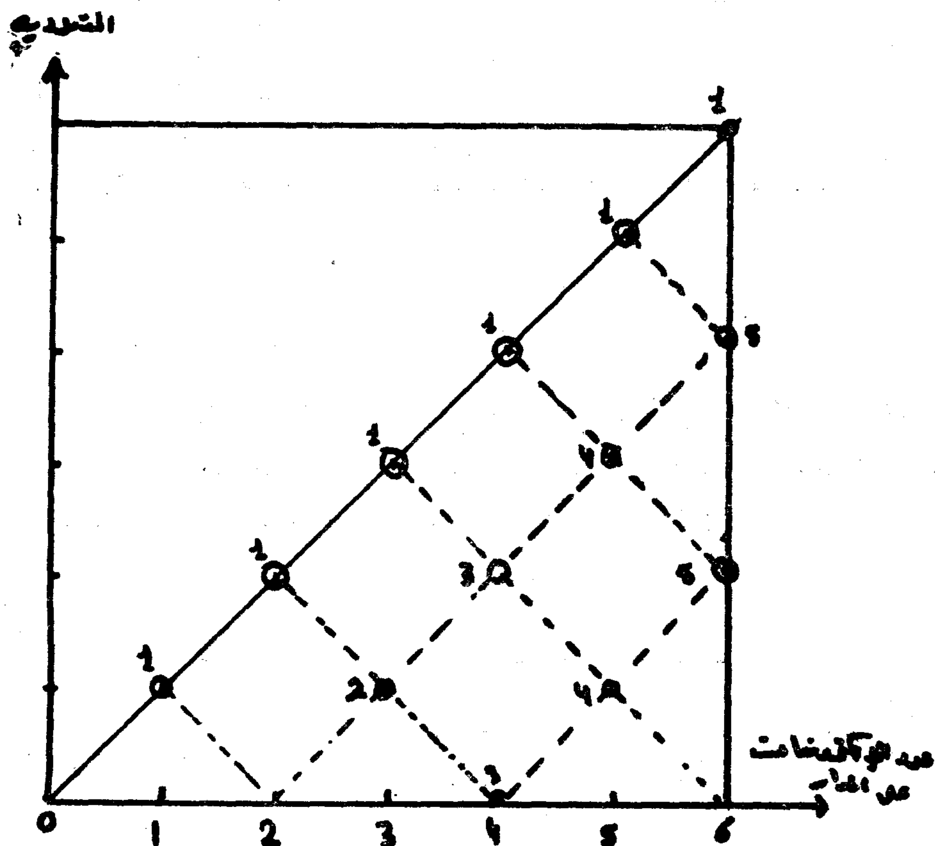


شكل (٤ — ٨)

٤ — ٤ — ٤ : مخطط التعددية (شكل ٤ — ٩) :

diagramme de multiplicité

عدد الإلكترونات	قيمة السبين الكلي (S)	التيمة العددية n
0	S = 0	1
1	½	2
2	0 , 1	3
3	½ , 3/2	4



الشكل (٤ — ٩)

مسألـــة :

أوجد العزوم الحركية المختلفة وكذلك الحدود الطيفية ومخطط سويات الطاقة للتشكيل d^2 (. . . .) .

ان رتبة التوالد هي :

$$G = \frac{10\,!}{2\,!\,(10-2)\,!} = 45$$

والحل هو كما في الجدول رقم (٤ — ١٠)

M_L \ m_l	2	1	0	-1	-2	S	الحد الطيفي	J
4	$x\bar{x}$					0	${}^1G$, ~~${}^1F$~~, ~~${}^1D$~~, ~~${}^1P$~~, ~~${}^1S$~~	4
3	x	x				1	${}^3F$, ~~${}^3D$~~, ~~${}^3P$~~, ~~${}^3S$~~	2
	$\bar{x}$	x				0		3
	x	$\bar{x}$				0	~~${}^1F$~~, ~~${}^1D$~~	4
	$\bar{x}$	$\bar{x}$				-1		
2	x		x			1	${}^3D$, ~~${}^3P$~~, ~~${}^3S$~~	
	x		$\bar{x}$			0	${}^1D$, ${}^1P$	2
	$\bar{x}$		x			0		
	$\bar{x}$		$\bar{x}$			-1		
		$x\bar{x}$				0	${}^1D$, ${}^1P$, ${}^1S$	
1		x	x			1	${}^3P$	2
		x	$\bar{x}$			0	${}^1P$	1
		$\bar{x}$	x			0		0
		$\bar{x}$	$\bar{x}$			0		
	x			x		1	${}^3P$	
	$\bar{x}$			x		0		
	x			$\bar{x}$		0	~~${}^1P$~~	
	$\bar{x}$			$\bar{x}$		-1		
0	x				x		${}^3S$	
	x				$\bar{x}$		${}^1S$	
	$\bar{x}$				x			
	$\bar{x}$				$\bar{x}$		~~${}^3S$~~	0
		x		x			${}^1S$	
		x		$\bar{x}$			~~${}^1S$~~	
		$\bar{x}$		x				
		$\bar{x}$		$\bar{x}$				
			$x\bar{x}$					

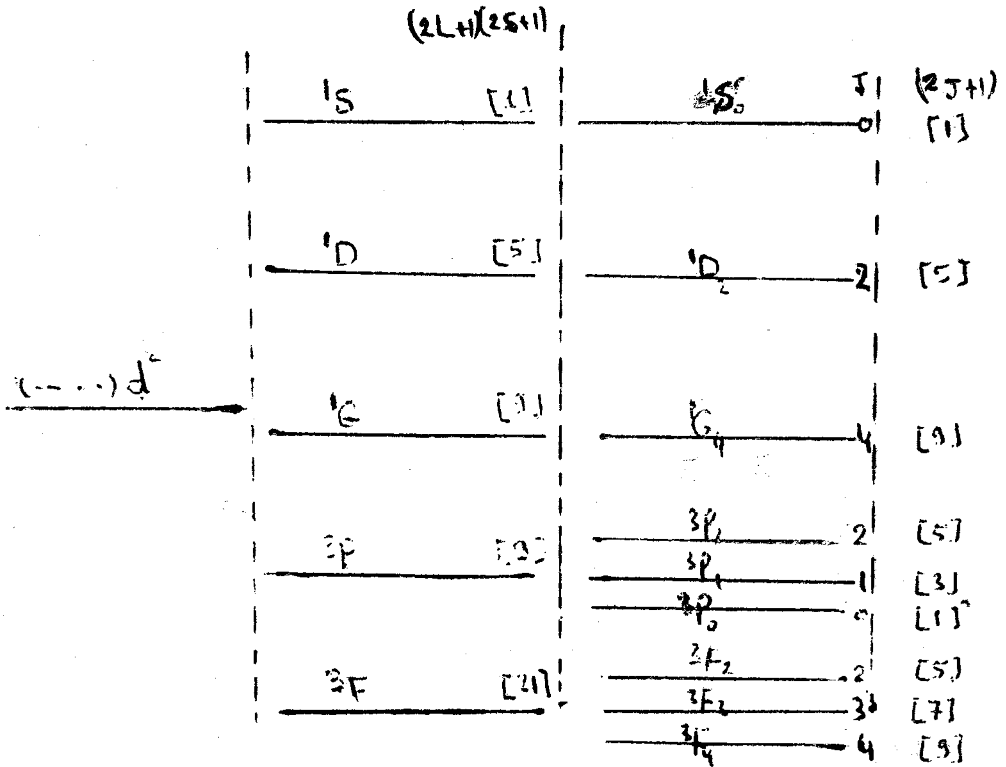
جدول (٤ — ١٠)

حيث رمزنا للإلكترون بسبين ½ بـ X وبسبين ½— و $\bar{X}$.

الحدود هي إذاً :

$$(2L+1)\ (2S+1)\quad \frac{^1S}{/} \cdot \frac{^3P}{9} \cdot \frac{^1D}{5} \cdot \frac{^3F}{21} \cdot \frac{^1G}{9}$$

ويكون مخطط سويات الطاقـة للبنية الإلكترونية d^2(. . .) هي كما في الشكل رقم (٤ — ١١) .



شكل (٤ — ١١)



الفصل الخامس

أطياف المنظومات الذرية بالكترون وبالكترونين

SPECTROSCOPIE DES SYSTEMES A UN ET A DEUX ELECTRONS

لم تأخذ بعين الإعتبار الدراسة السابقة للمسافة الكائنة بين سويات الطاقة في الخطوتين b و c ، سيكون هذا الفصل مخصص لدراسة المسافة الكائنة بين سويات الطاقة أو بالأحرى تحديد البعد بين سويات الطاقة وخاصة بالنسبة للخطوة b . وأثناء حسابنا لم نأخذ بعين الإعتبار لسبين النواة حيث اعتبر مساوياً الصفر .

إن دراسة الأطياف الذرية تعني دراسة الترددات المميزة للإشعاع الصادر عن الذرات وبما أنه عبر الطيف الملاحظ يظهر عدد كبير من الخواص للذرة فإن علم الطيوف له أهمية كبيرة في هذا المجال ، حيث يعطى العدد الموجي بـ

$$\frac{1}{\lambda} = T_p - T_q$$

حيث $T = (-1 / hc) E$ ، E طاقة مستوي ما .

في الفقرة التالية سنتطرق للنظرية الكوانتية للإشعاع وبصورة مبسطة لنوجد إحتمال الإنتقال وكذلك معاملات إينشتاين للإمتصاص والإصدار المحثوث .

٥ ـ ١ ـ نظرية الإشعاع الكمية :

سنبين فيما بعد كيف حل ميكانيك الكم مسألة إصدار وإمتصاص الضوء ، حيث الكمون هنا يخضع للزمن .

وبالتالي تكون معادلة شرودينجر التابعة للزمن بالشكل :

$$\frac{-h}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi$$

٥ - ١ - ١ - طريقة التغير في الثوابت :

Methode de Variation des constants

لتكن ذرة هيدروجينية تتحرك في كمون ثابت Ze^2/r — حل معادلة شرودينجر $H\psi = E\psi$ معلوم والتوابع الخاصة ...... ψ_n ..... ψ_2 . ψ_1 هي تـوابع خاصة للمعادلـة السابقة حيث $E<0$ موافقة للحالات المستقرة وتعلق هذه الحالات بالزمن يعبر عنه بالعامل الأســي :

$$e^{-i(E_n/h)t}$$

لنتصور بأن هذه الذرة خضعت في اللحظة $t = 0$ إلى تأثير حقل موجة مستوية وحيدة الطول الموجي في هذه الحالة ، وبالإضافة إلى القوة Ze^2/r^2 هناك قوة دورية تؤثر من قبل الحقل الكهرطيسي للموجة .

فعل هذه القوة الدوري يوصف بكمون تابع للزمن $x = \partial u / \partial x$ —

$$u(x, t) = -\int_0^x e\ \varepsilon_0 \cos\omega t\ dx = -e\ \varepsilon_0 x \cos\omega t \qquad (٥ - ١)$$

ε_0 الحقل الكهربائي الموجة . وبالتالي الكمون الذي يخضع له الإلكترون هو

$$\frac{-Ze^2}{r} + u(x, t)$$

ويكون المؤثر H هو بالشكل :

$$H = H^{(0)} + u(x, t)$$

ومعادلة شرودينجر هي :

$$[H^{o} + u(x, t)] \psi = -\frac{h}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

يمكن اعتبار $u(x, t)$ اضطراب صغير ؛ بفرض ان $u = 0$ نحصل على :

$$H^{o} \psi = \frac{-h}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

حيث الحل معلوم ويأخذ هذا الحل كتقريب من المرتبة صفر يمكن أن نوجد الحل من المراتب الأعلى .

لنفرض أن معادلة شرودينجر لمسألة الإضطراب هي :

$$H\psi = \frac{-h}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \qquad (٥ - ٢)$$

المؤثر الهاملتوني H يمكن أن يوضع تحت الشكل :

$$H = H^{o} + u \qquad (٥ - ٣)$$

فمن أجل $u = 0$ تصبح معادلة الإضطراب (٥ — ٣) على الشكل :

$$H^{o} \psi = \frac{-h}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \qquad (٥ - ٤)$$

حلول هذه المعادلة هي :

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= e^{-i(E_1 t/h)} \\ \psi_2 &= \psi_2^{o} . e^{-i(E_2 t/h)} \\ \psi_n &= \psi_n^{(o)} . e^{-i(E_n t/h)} \end{aligned}\right\} \qquad (٥ - ٥)$$

هذه التوابع تشكل مجموعة منتظمة كاملة .

(في حالة التوالد التوابع الموافقة يجب أن تكون منتظمة ومتعامدة) .

كما في المؤشر H العلاقة (٥ — ٢) يظهر كمون متعلق بالزمن فالتوابع المرافقة

للحالات المستقرة من النوع (٥ — ٥) لم تعد حلولاً له ، إلا أن من أجل لحظة ما t كمون الإضطراب $u(t')$ مساوي لقيمة محددة .

لأجل هذه اللحظة الكمون مساوي لكمون (غير مضطرب) الموجود في H^o يضاف له عدد ثابت $u(t')$. لنفرض بأن التوابع (٥ — ٥) تشكل قاعدة كاملة . إذاً يمكن نشر الحل على هذه القاعدة الكاملة بالشكل :

$$\psi' = \sum_k c_k \psi_k^{(o)} \cdot e^{-i (E_k/h) t'} = \sum_k c_k \psi_k$$

ومن أجل لحظة أخرى t'' يمكن أن نكتب الحل تحت شكل سلسلة مشابهة مع معاملات أخرى c_k لأن :

$$u(t'') \neq u(t')$$

ويمكن أن نبحث بصورة عامة عن حل المعادلة (٥ — ٢) تحت الشكل :

$$\psi = \sum_k c_k(t) \cdot \psi_k \qquad (٥ — ٦)$$

حيث المعاملات $c(t)$ تابعة للزمن وأن هذه المعاملات تتغير ببطء مع الزمن أمام تغير الحد الأسي $e^{-i (E_n/h) t}$.

وعليه فمعنّى هذه المعاملات هــو إحتمال حصول قياس لطاقة المجموعة في اللحظة t والحصول على قيمة محدودة E_n مساوي $|c_n(t)|^2$.

٥ — ١ — ٢ : الإمتصاص والإصدار للضوء :

لنتفحص ذرة خضعت في اللحظة $t = 0$ لتأثير حقل موجة متألقة ولنفرض أن هذه الموجة وحيدة الطول الموجي ومستقطبة خطياً على المحور ox وتنتشر حسب المحور oz فالحقل الكهربائي لهذه الموجة يؤثر على إلكترون الذرة بقوة :

$$F = e\varepsilon^o_\omega \cos\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} z\right)$$

تأثير الحقل المغناطيسي سيهمل . لأن القوة المؤثرة على الإلكترون من طرف الحقل المغناطيسي الناتج عن الموجة هو أصغر بـ v/c مرة .

لنأخذ مركز الإحـداثيات في مركز القوة إذاً يمكـن إهمال z/λ لصغره ، وبالتالي فإن مركبات القوة x هي :

$$F_x = X = e\, \varepsilon^o_\omega \cos \omega t .$$

والكمون :

$$u(x, t) = -e\, \varepsilon^o_\omega \cos \omega t$$

حل معادلة شرودينجر المضطرب :

$$H\psi = \frac{-h}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

مع :

$$H = H^o + u$$

حيث $u = u(x, t)$ سيكون بالشكل :

$$\psi = \sum_k c_k(t) . \psi_k \qquad (٥ - ٦)$$

لإيجاد المعاملات $c_k(t)$ نعوض (٥ — ٦) في المعادلة (٥ — ٢) :

$$\sum_k c_k H^o \psi_k + \sum_k c_k u\, \psi_k =$$

$$\frac{-h}{i} \sum_k c_k \frac{\partial \psi_k}{\partial t} - \frac{h}{i} \sum_k u_k \frac{dc_k}{dt}$$

وبما أنالتوابع ψ_k تحقق المعادلة الغير مضطربة (٥ — ٤) فالحد الأول من اليسار والأول من اليمين متساويان بحذفهما نجد :

$$\sum_k c_k U \psi_k = \frac{-h}{i} \sum_k \psi_k \frac{dc_k}{dt}$$

لنضرب طرفي العلاقة بـ ψ_m^* ونكامل :

$$\sum_k c_k \int \psi_m^* U \psi_k \, d\tau = \frac{-h}{i} \sum_k \frac{dc_k}{dt} \int \psi_m^* \psi_k \, d\tau \qquad (٥ - ٧)$$

لكــن :

$$\int \psi_m^* \psi_k \, d\tau = \delta_{mn}$$

وبالتالي ففي الطرف الثاني سيبقى فقط : $-(h/i)(dc_m/dt)$ أي :

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{-i}{h} \sum_k c_k \int \psi_m^* U \psi_k \, d\tau \quad k = 1, 2, \ldots \qquad (٥ - ٨)$$

عملياً من الصعب إيجاد c_m من المعادلة السابقة لأن هذه المعادلات تشكل مجموعة . بعدد لانهائي غير معلوم، وللحصول على أول تقريب نعلم أن $c_k^{(1)}$ تتغير ببطء بتغير الزمن أي أن c_k في لحظة قريبة من $t = 0$ تحتفظ بقيمتها عندما كانت $t = 0$.

ونقبل بأن هذه القيم للمعاملات ستحفظ من أجل قيم صغيرة بصورة كافية ، وهذا ما سيسمح بالحساب وبصورة تقريبية لتغير المعاملات كتابع للزمن وضمن هذا الشرط فإن كل المعاملات c_k معدومة ماعدا c_n (حيث $k = n$) .

$$\frac{dc_n}{dt} = \frac{-i}{h} \int \psi_m^* u \psi_n \, d\tau \qquad (٥ - ٩)$$

لنفرض هنا أن $m = 1, 2, \ldots$ نجد علاقة من أجل المعاملات c_2 و c_1 تسمح بحساب هذه المعاملات بصورة منفصلة ، وبهذه الطريقة يكون التقريب الأول ثم نوجد التقريب الثاني بجمل المعاملات c_m المحسوبة في التقريب الأول في المعادلة (٨) ثم نكامل من جديد ، ثم نكرر العملية حتى التقريب المرغوب .

لنأخذ الآن بعين الإعتبار تعلق التوابع ψ_m^* ، ψ_n بالزمن :

$$\psi_m^* = \psi_m^\circ e^{i(E_m/h)t} \quad و \quad \psi_n = \psi_n^{(\circ)} e^{(-En/h)t}$$

ولندخل :

$$\frac{E_m - E_n}{h} = \omega_{mn} \quad ; \quad \int \psi_m^{o} \, u \, \psi_n^{o} \, d\tau = u_{mn} \qquad (٥ — ١٠)$$

إذاً المطعادلة (٥ — ٩) تأخذ الشكل :

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{-i}{h} e^{-i\,\omega_{mn} t} \cdot u_{mn} \qquad (٥ — ١١)$$

تستخدم هذه المعادلات بحسب إحتمال الإنتقالات .

لنفرض كما قبلنا سابقاً بأنه في اللحظة $t = 0$ تكون الذرة موجودة في الحالة المستقرة ذات الطاقة E_n . وتحت تأثير الإضطراب إنتقلت إلى حالات أخرى ، وبهذا كما من أجل $t > 0$ كل المعاملات c_k يمكن أن تختلف عن الصغر ، لايمكن القول إذا كان الإنتقال يتم في حالة مستقرة محددة تماماً ونؤكد فقط بأنه في لحظة ما $t > 0$ نستطيع قياس الطاقة ونحصل عليها بإحتمال مساوي لـ $c_m^* c_m = |c_n|^2$ والقيمة مساوية إلى E_m إذاً $|c_m|^2 = 0$ إذاً الإنتقال $E_n \to E_m$ غير ممكن وهكذا فإن $|c_m|^2$ تميز إحتمال الإنتقال $E_n \to E_m$ خلال الفترة الزمنية $t \to 0$.

لنعتبر

$$u(x, t) = -e\,x\,\varepsilon^{o}_{\omega} \cos \omega t$$

أي :

$$u_{mn} = -e\,\varepsilon^{o}_{\omega} \cos \omega t \int \psi_m^{o*} x \cdot \psi_n^{(o)} d\tau$$

إذا رمزنا بـ :

$$e \int \psi_m^{*o} x \, \psi_n^{(o)} d\tau = e \cdot x_{mn} \qquad (٥ — ١٢)$$

إذاً :

$$u_{mn} = -e\,x_{mn}\,\varepsilon^{o}_{\omega} \cos \omega t \qquad (٥ — ١٣)$$

يمكن تفسير x_{mn} بالشكل التالي . إن ex هي مــركبة x لعزم ثنائي القطب إذا وجدت واحدة من الشحن في مبدأ الإحداثيات .

القيمة المتوسطة لعزم ثنائي القطب في حالة مستقرة محددة هو :

$$<ex> = \overline{e\,x} = e \int \psi_m^{(o)*}\, x \,.\, \psi_m^{(o)}\, d\tau$$

والعلاقة (٥ — ١٢) تختلف عن العلاقة السابقة حيث العلاقة (٥ — ١٢) توصف عزم ثنائي القطب الكهربائي للإنتقال m → n وهي تشكل المصفوفة :

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ \vdots & & & \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nn} \end{bmatrix}$$

حيث عنصر المصفوفة هو :

$$<j|x|k> = x_{jk} = \int \psi_j^{o*}\, x\, \psi_k^{o}\, d\tau = <\psi_o^{o*}|x|\psi_k^{o}>$$

لنعوّض الآن (٥ — ١٣) في (٥ — ١١) نجد :

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{i}{h}\, \varepsilon^{o}_{\omega}\, e\, x_{mn}\, e^{i\omega_{mn} \cdot t} \,.\cos \omega t$$

وللتبسيط في الحسابات تأخذ المعادلة السابقة الشكل :

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{i}{2h}\, \varepsilon^{o}_{\omega}\, e\, x_{mn}\, e^{i\,\omega_{mn} t} \,.\,(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

وبالتكامل من الصغر إلى t نجد :

$$c_m = \frac{1}{2h}\, \varepsilon^{o}_{\omega}\, e\, x_{mn} \left(\frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right) \quad (٥ — ١٤)$$

الإنتقالات المحققة في الذرة تحت تأثير الحقل المشع يمكن أن تمثل طبيعة مزدوجة .

إذا كان $E_m > E_n$ الذرة تمتص طاقة الحقل أي هناك امتصاص .

إذا كان $E_m < E_n$ الذرة تعيد الطاقــة إلى الحقل وينتج إصدار محث . حسب $(E_m - E_n) = h_{mn}$ في الحالة الأولى يكون ω_{mn} موجب .

أما في الحالة الثانية فهو سالب .

إن الحد $|\omega + \omega_{mn}|$ كبير ففي حالة الإمتصاص يمكن إهمال الحد الأول من العلاقة السابقة وفي حــالة الإصدار المحث يهمل الحــد الثاني . لنتابع في حالة الإمتصاص إن :

$$c_m = \frac{\varepsilon^o_\omega}{2h} e x_{mn} \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega}$$

إن مربع طويلة c_m تعطي إحتمالية الإنتقال وتساوي :

$$|c_m|^2 = c_m^* c_m = \frac{(\varepsilon^o_\omega)^2 . e^2 . |x_{mn}|^2}{4h^2} \times \frac{2[1 - \cos(\omega_{mn} - \omega)t]}{(\omega_{mn} - \omega)^2}$$

$$= \frac{(\varepsilon^o_\omega)^2 . e^2 |x_{mn}|^2}{h^2} . \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t}{(\omega_{mn} - \omega)^2 t} \qquad (٥ - ١٥)$$

نرى أن إحتمال الإنتقال متناسب مع مربع سعة شدة الحقل الكهربائي للموجة أي مع شدة الموجة . وأيضاً $|c_n|^2$ متناسب مع مربع عزم ثنائي القطب للإنتقال $(|ex_{mn}|^2)$. يمكن الحصول على نتيجة مماثلة باستخدام الطريقة الكلاسيكية للإشعاع .

يمكن أن نضع العلاقة (٥ ــ ١٥) بالشكل :

$$|c_n|^2 = \frac{1}{4h^2}(\varepsilon^o_\omega)^2 e^2 |x_{mn}|^2 t^2 \left[\frac{\sin \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t}{\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t}\right] \qquad (٥ - ١٦)$$

نرى أنــه من أجل فترة زمنية قصيرة فإن $|c_m|^2$ متناسب مع مربع الزمن وبالتالي إحتمال الإنتقال في واحدة الزمن $(d/dt)|c_n|^2$ متناسب مع الزمن .

هذه النتيجة متناقصة تظهر مع التفسير الإحصائي لآلية الإمتصاص .

للحصول على إحتمال انتقال كامل موافق لكل عرض الخط وليس فقط إلى قيمته الأعظمية يجب أن نكامل العلاقة $|c_m|^2$ ، حسب الترددات التي تحد الخط الطيفي والأفضل أن نكامل من $-\infty$ إلى $+\infty$.

$$\int_{+\infty}^{-\infty} |c_m|^2 d\nu = \frac{(\varepsilon_\nu^0)^2 \cdot e^2 \cdot |x_{mn}|^2}{4\pi^2 h^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi(\nu_{mn} - \nu)t}{(\nu_{mn} - \nu)^2} d\nu$$

بفرض أن : $\xi = \pi(\nu_{mn} - \nu)\, t$ نجد :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_m|^2 d\nu = \frac{(\varepsilon_\nu^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2 .2}{4\pi h^2} . t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi$$

قيمة التكامل π وبالتالي :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_m|^2 d\nu = \frac{(\varepsilon_\nu^0)^2 e^2 |x_{mn}|^2}{2 h^2} t \qquad (٥-١٧)$$

نرى إذاً أن احتمال الإنتقال الكلي خلال t ثانية متناسب مع الزمن t وبالتالي إحتمال الإنتقال في واحدة الزمن مستقل عن الزمن .

٥ ـ ١ ـ ٣ : حساب معاملات انشتاين :

نعرف B_{nm} بمعاملات التي تميز الإمتصاص .

B_{mn} » » » الأمتصاص المحث ،

A_{mn} » الإصدار التلقائي .

في حالة سويات الطاقة الغير متوالدة هناك علاقة بين المعاملات السابقة هي :

$$B_{nm} = B_{mn} \; ; \; A_{mn} = \frac{16\pi^2 h \nu^3}{c^3} B_{nm} \qquad (٥-١٨)$$

يميز الإشعاع داخل حجره بالكثافة الحجمية ρ_ν الذي يمثل القيمة المتوسطة لكثافة الطاقة للحقل الكهرومغناطيسي .

$$\rho_\nu = \frac{1}{8\pi}(\bar{\varepsilon}_\nu^2 + \bar{H}_\nu^2) = \frac{1}{4\pi}\bar{\varepsilon}_\nu^2$$

وبالتالي وحسب تماثل المناحي الكامل للإشعاع في الحوجلة (الكرة) أي :

$$\bar{\varepsilon}^2_{\nu x} = \bar{\varepsilon}^2_{\nu y} = \bar{\varepsilon}^2_{\nu z} = \frac{1}{3}\bar{\varepsilon}^2_\nu$$

ومنه نجد :

$$\rho_\nu = \frac{3}{4\pi}\bar{\varepsilon}^2_{\nu x} \qquad (١٩-٥)$$

وبما أن :

$$\bar{\varepsilon}^2_{\nu x} = (\varepsilon^o_{\nu x})^2\,\overline{\cos^2 2\pi\nu t} = \frac{1}{2}(\varepsilon^o_{\nu x})^2$$

نعوض في (٥ – ١٩) :

$$\rho_\nu = \frac{3}{8\pi}(\varepsilon^o_{\nu x})^2 \qquad (٢٠-٥)$$

تعطي العلاقة (٥ – ١٧) إحتمال الإنتقال خلال t ثانية تحت فعل اشعاع مستقطب حسب ox .

في حالة اشعاع غير مستقطب فــإن احتمال الإنتقال تحت فعل المركبة x للحقل ستكون أكبر بمرتين :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_n^2|^2\, d\nu = \frac{(\varepsilon^o_{\nu x})^2 . e^2 |X_{mn}|^2}{4h^2}\, t \qquad (١٧-٥)'$$

نعوض $(\varepsilon^o_{\nu x})^2$ من العلاقة (٥ – ٢٠) في العلاقة (٥ – ١٧') نحصل على :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_m|^2 \, d\nu = \frac{2\pi e^2}{3h^2} |x_{mn}|^2 \rho_\nu \, . \, t \qquad (٥-٢١)$$

ويكون إحتمال الإنتقال تحت تأثير المركبتان الأخريتان للحقل بالشكل :

$$\frac{2\pi \, . \, e^2}{3h^2} |y_{mn}|^2 \, . \, d_\nu \, . \, t \quad ; \quad \frac{2\pi e^2}{3h^2} |z_{mn}|^2 \rho_\nu \, . \, t \qquad (٥-٢٢)$$

والإحتمال الكلي للإنتقال في واحدة الزمن تحت تأثير الإشعاع الغير مستقطب مساوي لـ :

$$\frac{2\pi \, . e^2}{3h^2} (|x_{mn}|^2 + |y_{mn}|^2 + |z_{mn}|^2) \rho_\nu$$

بفرض أن :

$$|x_{mn}|^2 + |y_{mn}|^2 + |z_{mn}|^2 = |r_{mn}|^2$$

$$\frac{2\pi \, . e^2}{3h^2} |r_{mn}|^2 \rho_\nu = \frac{2\pi}{3h^2} |e \, . \, r_{mn}|^2 \rho_\nu \qquad (٥-٢٣)$$

في نظرية أنشتاين من أجل نفس الإحتمال يكون :

$$B_{nm} \rho_\nu$$

بالمقارنة نجد :

$$B_{n,m} = \frac{2\pi}{3h^2} |e \, . \, r_{mn}|^2 \qquad (٥-٢٤)$$

حيث $e\, r_{mn}$ هي العلاقة الكمية الموافقة لعزم ثنائي القطب في النظرية الكهرومغناطيسية الكلاسيكية للإشعاع .

المعاملات B_{nm} المميزة لإحتمال الإنتقال في الإمتصاص وحسب العلاقة (٥ — ١٨) أيضاً احتمال الإصدار المحثوث . احتمال الإنتقال لإصدار تلقائي لايمكن الحصول عليه ببرهان مشابه لأنه لابد من استدعاء الإلكترودیناميك .

إلا أنه يمكن حسابها بفرض أنه في التوازن الترموديناميكي فإن معاملات إنشتاين A_{mn} ، $B_{n.m}$ مرتبطان بالعلاقة :

$$A_{mn}= \frac{16\ \pi^2 h\ \nu^2}{c^3}\ B_{nm}$$

بتعويض B_{nm} من العلاقة (٥–٢٤) نجد :

$$A_{mn}= \frac{32\ \pi^2\ \nu^3}{3\ h^2\ c^3}\ |e\ r_{nm}|^2 \qquad (٥–٢٥)$$

ولحساب علاقة طاقة الإشعاع ذو التردد ν ضمن عنصر زاوية صلبة $d\Omega$ يجب ضرب العلاقة 25 بـ $(d\Omega/4\pi)$ $2\pi\ h\ \nu$ نحصل :

$$I_{\nu,\Omega}\ d\Omega= \frac{16\ \pi^2\ \nu^4}{3\ c^3}\ |e\ .\ r_{mn}|^2\ d\Omega \qquad (٥–٢٦)$$

٥ – ٢ – قواعد الإصطفاء Regles de sèlectoin

تتطلب الدراسة الكمية للإنتقالات الممكنة بين مستويين i و f معرفة قيم المعاملات A_{21} (معامـلات الإصدار التلقائي) و B_{12} (معامـلات الإمتصاص) و B_{21} (معاملاتلإصدار المحثوث) . هناك علاقة بين A_{21} و B_{21} :

$$A_{21} = \frac{8\ \pi\ h}{\lambda^3}\ .\ B_{21}$$

B_{12} ، B_{21} ، تترجمان التأثير المتبادل بين الذرة مع الحقل الكهرومغناطيسي الخارجي. بوجود مثل هذا الحقل يجب إضافة حد $H^{(1)}$ إلى الهاملتونيان الممثل للذرة الحرة . حيث يدرس حسب نظرية الإضطراب المتعلقة بالزمن وحيث احتمال الإنتقال المحث متناسب مع مربع عناصر المصفوفة $<i|H^{(1)}|f>$ كما وجدنا سابقاً .

من الصعب جداً إيجاد عناصر $H^{(1)}$ مجموعة لذلك ينشيء $H^{(1)}$ إلى حدود تمثل

– ارتباط الحقل الكهربائي $E(t)$ المتجانس على حجم الذرة مع عزم ثنائي القطب الكهربائي P للذرة .

– ارتباط الحقل المغناطيسي $B(t)$ المتجانس مع عزم ثنائي القطب المغناطيسي μ للذرة .

– إرتباط الحقل الكهربائي والحقل المغناطيسي مع العزوم رباعية الأقطاب الكهربائية ورباعية الأقطاب المغناطيسية .

سنفرض بأن :

$$H^{(1)} = - P E$$

E الحقل الكهربائي وحيد اليقين على كل حجم الذرة . أي عناصر المصفوفة تكون متناسبة مع $<i|p|f>$.

هناك ثلاثة مركبات

$$<i|ey|f> \neq 0 \quad , \quad <i|ex|> \neq 0 \quad , \quad <i|ez|f> \neq 0$$

إن $R_y = R_x = 0$ إنتقال غير مسموح . إذاً يجب إيجاد عناصر $<i|ez|f>$ توصف الحالتين الكمينين i ، f بالتابعين الموجيين $\psi_{n,l,m}$ ، $\psi_{n',l',m'}$ و ، .... وتصبح عناصر المصفوفة :

$$<|ez|> = \int\int\int R^*_{n'l'}\, \theta^*_{l'n'}\, \Phi^*_{m'}\, ez\, R_{nl}\, \theta_{lm}\, \Phi_m\, r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dr.$$

$$z = r \cdot \cos\theta$$

$$= e \int_0^{\infty} R^*_{n'l'} .r. R_{nl}\, r^2\, dr \int_0^{\pi} \theta^*_{l'm'} \cos\theta\, \theta_{ln} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} \Phi_n' \Phi_n d\varphi$$

إذا كان $m' \neq m$ فإن : $<|ez|> = 0$

إذاً يجب أن يكون $m = m'$ وبالتالي فإن $\Delta m = 0$ أولى قواعد الإصطفاء . لكن :

$$\theta_{l,m} = \sqrt{\frac{2l+1}{2}\, \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, P_l^{|m|} . (\cos\theta)$$

لكن :

$$\cos\theta\, P_l^m(\cos\theta) = \frac{l+|m|}{2l+1} P_{l-1}^m . \cos\theta + \frac{l-|m|}{2l} P_{l+1}^m \cos\theta.$$

نعوض في التكامل الجزء الزاوي θ نجد :

$$K \int P_{l'm'}\cos\theta\, [AP_{l-1}^{|m|}(\cos\theta) + B\, P_{l+1}^{|m|}(\cos\theta)] \sin\theta\, d\theta$$

من أجل أن يكون هناك ضوء مستقط حسب oz يجب أن يتحقق الشرط التالي :

$$l' = l+1 \quad ; \quad l' = l-1 \quad , \quad \Delta m = 0$$

أي : $\Delta l = \pm 1$ إحدى قواعد الإصطفاء .

كذلك يمكن إيجاد $<|ey|>$ و $<|ex|>$ أو إيجاد

$$x - iy = r . \sin\theta . e^{-i\varphi}$$

$$x + iy = r . \sin\theta . e^{+i\varphi}$$

حيث نجد أيضاً بأنه ، ليكن هناك إنتقال يجب أن يتحققق الشرط :

$$\Delta l = \mp 1$$

بصورة عامة فإن قواعد الإصطفاء هي :

$$m_J - m_J' = 0 , \mp 1$$

$$J - J' = 0 , \mp 1 .$$

يمكن إيجاد قواعد الإصطفاء بدءً من قواعد التبادل للمؤثرات التالية :

$$[L^2 , (L^2 , z)] = 2h^2 [L^2_z + z L^2_z] , [Lz , [Lz , x]] = h^2 x , [L_z , z] = 0$$

وذلك بتطبيق $|e , m>$ و $<l' m'|$ على طرفي كل علاقة .

٥ — ٣ : ذرة بإلكترون خارجي مع الأخذ بعين الإعتبار للسبين :

Atome a un éléectron , compte tenu du spin de l,electron

٥ ـ ٣ ـ ١ : ارتباط السبين ـ مدار : conplage spin orbite

رأينا سابقاً بأنه يجب إضافة حد إلى الهاملتونيان H_o ليأخذ بعين الإعتبار ارتباط السبين مع المدار وأن هذا الحد التصحيحي يساوي إلى :

$$\Delta E = \frac{h^2}{2 m^2 c^2} \frac{dW}{|r|\, dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = a(n, l)\, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$$

لإيجاد l.s لدينا :

$$\mathbf{J} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \implies \mathbf{J}^2 = (\mathbf{l})^2 + (\mathbf{s})^2 + 2\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$$

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{(\mathbf{J})^2 - (\mathbf{l})^2 - (\mathbf{s})^2}{2}$$

بتعويض القيم الخاصة للمؤثرات l , s , j نجد طاقة الإرتباط سبين ـ مدار :

$$\Delta E = a(n, l)\ \frac{j(j+1) - (l+1) - s(s+1)}{2}$$

لإيجاد قيمة $a(n, l)$ يجب معرفة قيمة $W(r)$.

لنوجد ΔE للإلكترون np^1 :

1) $l = 1\ ;\ j = l + s = 1 + ½ = 3/2 \implies$

$$\Delta E_2 = a(n, 1)\ \frac{3/2\,(3/2 + 1) - 1\,(1 + 1) - ½\,(½ + 1)}{2} = \frac{a(n, 1)}{2}$$

2) $l = 1\ ;\ j = l - s = 1 - ½ = ½ \implies$

$$\Delta E_1 = a(n, 1)\ \frac{½\,(½ + 1) - (1 + 1) - ½\,(½ + 1)}{2} = -a(n, 1)$$

مـلاحظـة :

إن الفرق بين $\Delta E_2 - \Delta E_1$ ، يساوي إلى :

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 = a(n, l)\, j_{max}$$

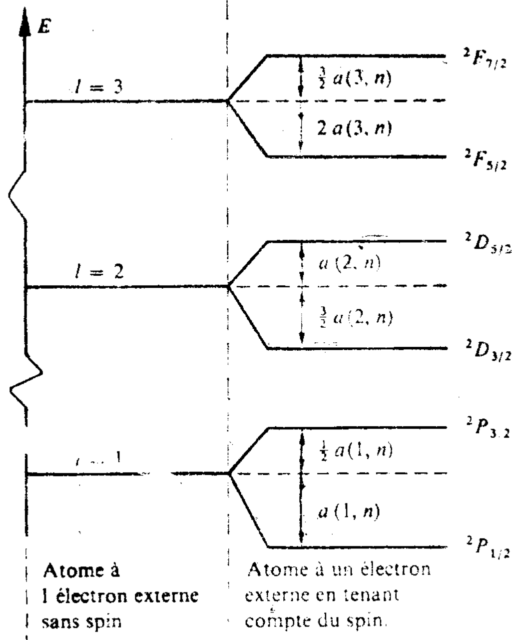
مهما كانت قيمة l ، j_{max} ، هي القيمة الأكبر لـ j في المستويين .

لندعو بـ E_o الطاقة الناتجـة عن القيمة الخاصة لـ H_o مرحلة a (نلاحظ بأننا لانملك في هذه الحالة الخطوة b) . المستويين مطابقان لطاقة :

$$E_1 = E_o + \Delta E_1$$

$$E_2 = E_o + \Delta E_2$$

الشكل (٥ — ١) يعطي مخطط الطاقة الناتج لقيم l المختلفة .



الشكل (٥ — ١)

والشكل (٢ — ٥) يحدد مستويات الطاقة الأساسية للصوديوم .

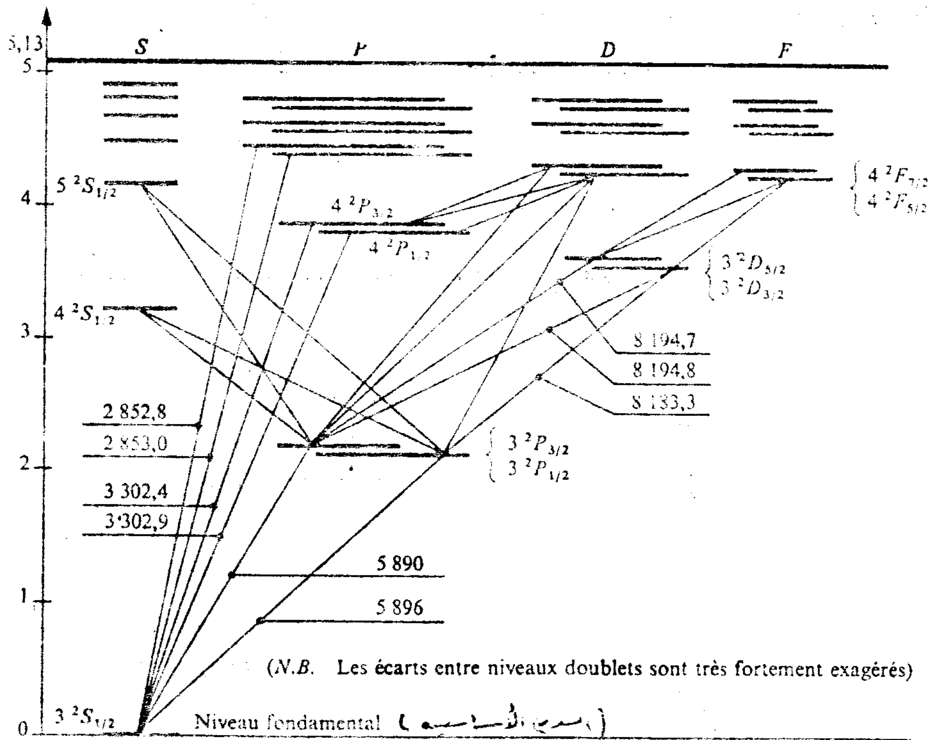
الطيف الملاحظ :

بالعودة إلى قواعد الإصطفاء :

$$\Delta n = n_2 - n_1$$

$$\Delta l = l_2 - l_1 = \mp 1$$

$$\Delta j = j_2 - j_1 = 0 , \mp 1$$



شكل (٥ — ٢) مستويات الطاقة لطيف الصوديوم ، حيث مثلث بعض الإنتقالات (الأطوال الموجية بـ A°) الطاقة بالالكترون فولت . مستوي الأساسي أخُذ كمبدأ .

سنلاحظ على الشكل السابق بأن الخطوط الطيفية المرتبطة بالحالة S تكون زوجية والخطوط الطيفية المتعلقة بالحالة S تكـون ثلاثية والخطين الطيفين $3\,^2S_{1/2} \to 3\,^2P_{1/2}$ و $3\,^2S_{1/2} \to 3\,^2P_{3/2}$ هما الأكثر شدة من الطيف .

٥ — ٤ : ذرات بإلكترونين : Atomes à deux électrons

أي هي الذرات المشكلة من طبقات داخلية كاملة وتملك إلكترونين تكافؤيين مثل ذرات العناصر القلوية الترابية (المغنيزيوم ، الكالسيوم ، التوتياء ، الكادميوم ، الزئبق ، أي الـذرات ذات التشكيل القاعـدي (الأساسي) $[\ \ ]\,4s^2$ أو ذات التشكيل في الحالة المحرضة $[\ \ ]\,4s\,ns$ أو $[\ \ ]\,4s\,np$, $[\ \ ]\,4s\,nf$.

نلاحظ أيضاً الحالات :

[ ] 3 d 4 s , [ ] 3 d 4 p , [ ] 3d 3d , [ ] 4 p 4 p

٥ — ٤ — ١ طريقة الدراسة : methode d'etude

يمكن الحصول على طاقة التصحيح بسهولة كما في حالة إلكترون واحد .

ليكن s_1, s_2, l_1, l_2 هي العزوم الحـركية للسبين وللمدارين الإلكترونيين

— في ارتباط $L - S$, $S = s_1 + s_2 , L = l_1 + l_2$

— في ارتباط $j - j$, $j_2 = l_2 + s_2 , j = l_1 + s_1$

— العزم الحركي الكلي :

$$J = L + S = j_1 + j_2$$

نقبل بأن الطاقات E لمختلف مستويات التشكيل الإلكتروني المميزة بمجموعة عزوم حركية تعطى بالعلاقات :

— في ارتباط $L - S$:

$$E = E_o + \underbrace{a_1 s_1 s_2 + a_2 l_1 l_2}_{T_1} + \underbrace{A . L . S}_{T_2}$$

— في ارتباط $j - j$:

$$E = E^o + \underbrace{a_3 l_1 s_1 + a_4 l_2 s_2}_{T_2} + \underbrace{A' j_1 \times j_2}_{T_1}$$

a_1 , a_2 , a_3 , a_4 قيم معطية في داخل كل تشكيل A , A' توابع لـ L , S ، أو لـ j_1 , j_2 .

٥ — ٤ — ٢ — الإرتباط بين العزوم الحركية والنموذج الشعاعي :

Couplage entre moments Cinetiques et modèle Vecoriel

إن عبارة الطاقة E لمستويات الطاقة :

$$E = E_o + \underbrace{a_1 s_1 s_2 + a_2 l_1 l_2}_{T_1} + \underbrace{a_3 l_1 s_1 + a_4 l_2 s_2}_{T_2}$$

حل H_o $\quad E = E_o + T_1 + T_2$

في كمون مركزي ، حيث T_1 حد يترجم التأثيرات الكهربائية الساكنة بين الالكترونات T_2 يضع ضمناً سبين الإلكترونات .

الحد $a_2 l_2 l_2$ يترجم التأثير المتبادل الكهرباتي الساكن ، الحد $a_1 s_1 s_2$ يمثل مفعول التبادل . T_2 يمثل الإرتباط سبين — مدار . ان نكتب الحدين $l_1 s_2$, $l_2 s_1$ لأننا أهملنا التأثير المغناطيسي المتبادل سبين — سبين ....

لايمكن التعبير عن المعاملات a_i تحليلياً بصورة عامة . لكن يمكننا تحديد a_i من طبيعة الإرتباط في الذرة .

١ — إرتباط L - S ،رأينا أن العزوم الحركية S , L ، تحصل على التوالي بربط العزوم الحركية l_2 , l_1 و s_2 , s_1 ، مع العزم الحركي الكلي J المميز لمستوي ما معطى ، فإن وجود S , L يقودنا إلى القبول بوجود إرتباط قاسي بين l_1 , l_2 و s_1 , s_2 أي ذو قيم ثابتة للجداء السلمي s_1 , s_2 و l_1 , l_2 ، على العكس فإن j_2 , j_1 ليست بميزات المستويات ، والجداء السلمي l_1 , s_1 و l_2 , s_2 سيكون لهم قيم متغيرة مع الزمن .

إن وجود S , L يفرض طاقة ارتباط أكبر من l_1 , l_2 و s_1 , s_2 من طاقة الإرتباط l_1 , s_1 و l_2 , s_2 ، والمعاملات a_1 , a_2 ، سيكون لها قيم أكبر من a_3 , a_4 .

٢ — ارتباط j — j :

— الجداء السلمي $l_1 s_1$ و $l_2 s_2$ ثابتة .

— الجداء السلمي $l_1 l_2$, $s_2 s_2$ متغير مع الزمن .

يستعمل غالباً النموذج الشعاعي في الفيزياء الذرية ، وفي هذا النموذج تكون مؤثرات العزوم الحركية ممثلة بأشعة .

إن عزم حركي ما يكون مرفق بشعاع ذو طول

$h\sqrt{j(j+1)}$

تحدد الزاوية الكائنة بين شعاعين كالتالي :

$$2\mathbf{l}\,.\,\mathbf{s} = 2\,|\mathbf{l}|\,.\,|\mathbf{s}|\cos\alpha.$$

حيث α الزاوية الكائنة بين الشعاع s والشعاع l .

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \Longrightarrow \mathbf{j}^2 = l^2 + s^2 + 2\mathbf{l}\,.\,\mathbf{s}$$

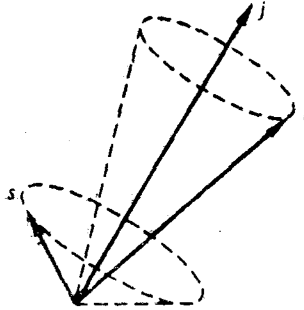
$$2\mathbf{l}\,.\,\mathbf{s} = |\mathbf{j}|^2 - |\mathbf{l}|^2 - |\mathbf{s}|^2$$

$$= h\,j(j+1) - h^2\,.\,l(l+1) - h^2\,s(j+1)$$

نعوض :

$$\cos\alpha = \frac{(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2\sqrt{l(l+1)}\cdot\sqrt{s(s+1)}}$$

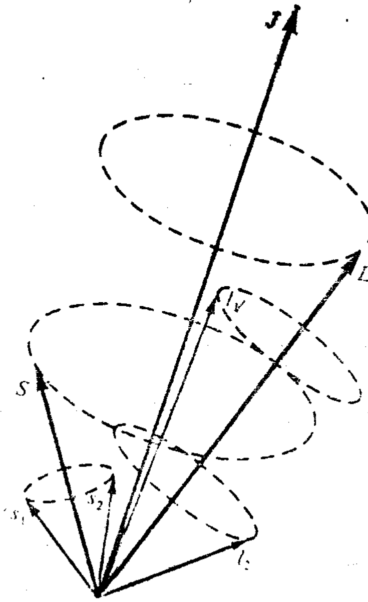
سنتخيل بأن الشعاعين l و s يدوران حــول محصلتهما j كما في الشكل (٥ — ٣) وفي حالة الإرتباط L - S فإن الشكل (٥ — ٤) يعطي دور ان l_1 , l_2 حول محصلتهما L و s_1 s_2 يدوران أيضاً حــول المحصلة S وكلا L و S يــدوران حول J .



شكل (٥ — ٣)

تكتب طاقة الإرتباط سبين مدار T_2 كما يلي :

$$T_2 = a_3\,|\mathbf{l}_1|\,.\,|\mathbf{s}_1|\cos(\mathbf{l}_1, \mathbf{s}_1) + a_4\,.\,|\mathbf{l}_2|\,.\,|\mathbf{s}_2|\cos(\mathbf{l}_2\,\mathbf{s}_2)$$



شكل (٥ — ٤)

لكن الزوايا (l_1 , s_1) ، (l_2 , s_2) غير ثابتتين .

نكتب القيم المتوسطة لتجيباتها :

$$\overline{\cos (l_1 , s_1)} = \cos (l , L) . \cos (L . S) . \cos (S , s_1) .$$

$$\overline{\cos (l_2 , s_2)} = \cos (l_2 , L) . \cos (L , S) . \cos (S , s_2)$$

بسهولة نبرهن على صحة العلاقتين :

$l_1 \, s_1 =$ (مسقط شعاع l_1 على L) . (مسقط شعاع s_1 على S)

$$= |l_1| . \cos (l_1 , L)] . [|s_1| . \cos (s_1 , S)] . \cos (L . S)$$

نفس الشيء بالنسبة لـ $l_2 \, s_2$ وبالتعويض في T_2 نجد :

$$T_2 = \cos (L , S) . [a_3 |l_1| . |s_1| . \cos (l_1 , L) \cos (S , s_1) +$$

$$a_4 |l_2| . |s_2| . \cos (l_2 , L) \cos (S , s_2)]$$

والتي يمكن أن نكتبها بعد التعبير ضمنياً عن التحبيات :

$$T_2 = A \,.\, |L| \,.\, |S| \,.\, \cos(L \,.\, S)$$

$$= A \,.\, L \,.\, S \,.$$

مع :

$$A = a_3 \frac{|s_1|^2 - |s_2|^2 + |S^2|}{2\,|S|^2} \,.\, \frac{|l_1|^2 - |l_2|^2 + |L|^2}{2\,|L|^2} +$$

$$+ a_4 \frac{|s_2|^2 - |s_1|^2 + |S|^2}{2\,|S|^2} \,.\, \frac{|l_2|^2 - |l_1|^2 + |L|^2}{2\,|L|^2}$$

وبنفس الطريقة يمكننا أن نحسب $\Delta E_1 + \Delta E_2$ في حالة الإرتباط j j .

٥ — ٤ — ٣ — الإرتباط L - S :

a) — توضع مستويات الطاقة :

$$\Delta E = a_1\, s_1\, s_2 + a_2\, l_1\, l_2 + A\, L \,.\, S \,.$$

$$\Delta E = \frac{a_1}{2}\left[\, S(S+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1) + \frac{a_2}{2}\,[L(L+1) - l_1(l_1+1) - \right.$$

$$\left. - l_2(l_2+1)\,\right] + \frac{A}{2}\,[\,J(J+1) - L(L+1) - S(J+1)\,]$$

تسمح لنا هذه العلاقة بتحديد الأوضاع النسبيـــة لمختلف المستويات إن a و A تأخذ قيم موجبة أو سالبة حسب الحالة المدروسة .

مثـــــال :

n s n p مثال مدروس في الفصل السابق لكـــن سنوجد ΔE كما في الجدول رقم (٥ — ٥)

ملاحظة : ١ — إذا كانت $A > 0$ فإن الطاقة تزداد ويقال بأن التعددية طبيعية .

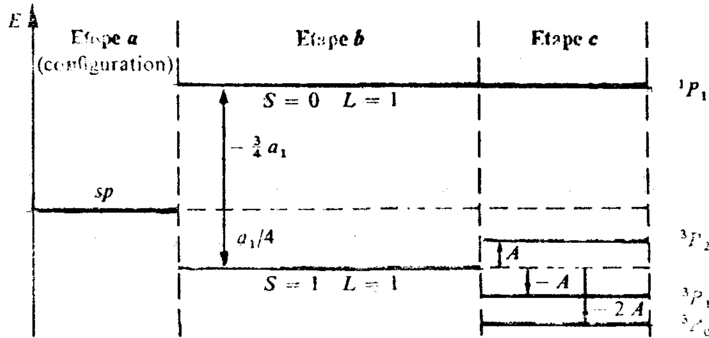
٢ — وإذا كانت $A < 0$ فإن الطاقة تتناقص والتعددية معكوسة .

$3D_3$	$^3D_1$
$3D_2$	$^3D_2$
$3D_1$	$^3D_3$
طبيعية	معكوسة

Terme spectral	S	L	J	Etape b (T_1)		Etape c (T_2)
				$a_1\,\mathbf{s}_1.\mathbf{s}_2$	$a_2\,\mathbf{l}_1.\mathbf{l}_2$	$A.\mathbf{L}.\mathbf{S}$
$^1P_1$	0	1	1	$-\frac{3}{4}a_1$	0	0
$^3P_0$	1	1	0			$-2A$
$^3P_1$	1	1	1	$\frac{1}{4}a_1$	0	$-A$
$^3P_2$	1	1	2			$+A$

جدول (٥ — ٥)

والشكل (٥ — ٦) يعطي مخطط سويات الطاقة للمثال المدروس سابقاً مع الأبعاد النسبية بين سويات الطاقة هذه .



شكل (٥ — ٦)

مثـــــال ٢ :

أحسب ΔE للتشكيل pd وكذلك مخطط سويات الطاقة للحدود الطيفية وتوضعها بالنسبة لبعضها البعض .

الحـــل :

الجدول رقم (٥ — ٧) يعطي العزوم الحركية والحدود الطيفية

L \ m_l	1	0	-1	2	1	0	-1	-2	S	J	الحدود الطيفية
3	×			×					1	2, 3, 4	$^3F_2$, $^3F_3$, $^3F_4$
2	×				×				1	1, 2, 3	$^3D_1$, $^3D_2$, $^3D_3$
1		×			×				1	0, 1, 2	$^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$
3	×			$\bar{x}$					0	3	$^1F_2$
2	×				$\bar{x}$				0		$^1D_2$
1		×			$\bar{x}$				0	1	$^1P_1$

جدول (٥ — ٧)

الجدول (٥ — ٨) يبين الفروق المختلفة لقيمة الطاقة بن السويات (الحدود الطيفية) :

Terme spectral	S	L	J	Etape b (T_1)		Etape c (T_2)
				$a_1\, s_1 . s_2$	$a_2\, l_1 . l_2$	$T_2 = A L . S$
$^1P_1$	0	1	1		$-3\, a_2$	
$^1D_2$	0	2	2	$-\frac{3}{4}\, a_1$	$-a_2$	0
$^1F_3$	0	3	3		$2\, a_2$	
$^3P_0$	1	1	0			$-2\, A$
$^3P_1$	1	1	1		$-3\, a_2$	$-A$
$^3P_2$	1	1	2			A
$^3D_1$	1	2	1			$-3\, A$
$^3D_2$	1	2	2	$\frac{1}{4}\, a_1$	$-a_2$	$-A'$
$^3D_3$	1	2	3			$2\, A'$
$^3F_2$	1	3	2			$-4\, A''$
$^3F_3$	1	3	3		$2\, a_2$	$-A''$
$^3F_4$	1	3	4			$3\, A''$

جدول رقم (٥ ـ ٨)

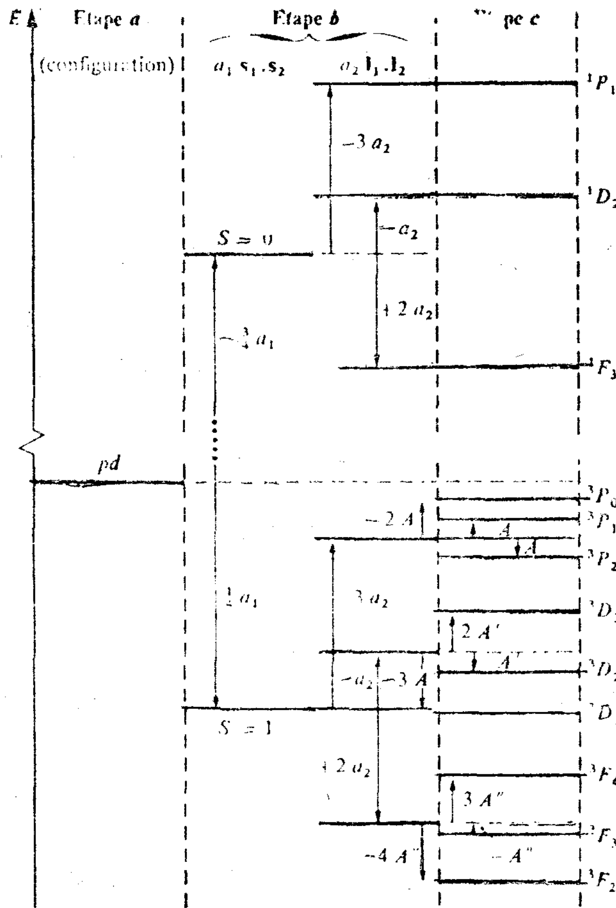
والشكل (٥ ـ ٩) يوضح توضع مستويات الطاقة المختلفة للتشكيل (pd) .

مثـــــال :

أحسب توضع سويات الطاقة للتشكيل الإلكتروني $p^1\, d^1$ (. . . .) في الإرتباط j ـ j (يعود هذا المثال للفقرة ٥ ـ ٤ ـ ٤)

الحــــل :

$$\Delta E = a_3\, l_1\, s_1 + a_4\, l_2\, s_2 + A\, j_1 - j_2$$



شکل (۵ – ۹)

$$<\Delta E> = \frac{a_3}{2}\left[j_1(j_1+1) - l_1(l_1+1) - s_1(s_1+1) \right] +$$

$$\frac{a_4}{2}\left[j_2(j_2+1) - l_2(l_2+1) - s_2(s_2+1) \right] +$$

$$\frac{A'}{2}\left[J(J+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1) \right]$$

$$\left.\begin{array}{l} l_1 = 1 \\ s_1 = \frac{1}{2} \end{array}\right\} \Rightarrow \quad j_1 = \frac{1}{2}\,,\ 3/2 \qquad l - S \leqslant j \leqslant l + S$$

$$\left.\begin{array}{l} l_2 = 2 \\ s_2 = 1/2 \end{array}\right\} \Rightarrow j_2 = 3/2 \ , \ 5/2$$

من أجل : $j_2 = 3/2 \quad , \quad j_1 = 1/2$

$$\frac{a_3}{2}\left[\, 1/2\,(1/2 + 1) - 1\,(1 + 1) - 1/2\,(1/2 + 1)\,\right] = -\,a_3$$

$$\frac{a_4}{2}\left[\, 3/2\,(3/2 + 1) - 2\,(2 + 1) - 1/2\,(1/2 + 1)\,\right] = -\,3/2\; a_4$$

$J = 1 \ , \ 2$ إذاً $|j_1 - j_2| \leqslant J \leqslant |j_1 + j_2|$

$$|1/2 - 3/2| \leqslant J \leqslant |1/2 + 3/2|$$

من أجل : $J = 1$

$$\frac{A'}{2}\left[\, 1\,(1 + 1) - 1/2\,(1/2 + 1) - 3/2\,(3/2 + 1)\,\right] = -\,5/4\; A'$$

من أجل $J = 2$

$$\frac{A'}{2}\left[\, 2\,(2 + 1) - 1/2\,(1/2 + 1) - 3/2\,(3/2 \, 1)\,\right] = 3/4\; A'$$

للزوج $j_2 = 5/2 \ , \ j_1 = 1/2$ $(1/2 \ , \ 5/2)$

$$\frac{a_3}{2}\left[\, 1/2\,(1/2 + 1) - 1\,(1 + 1) - 1/2\,(1/2 + 1)\,\right] = -\,a_3$$

$$\frac{a_4}{2}\left[\, 5/2\,(5/2 + 1) - 2\,(2 + 1) - 1/2\,(1/2 + 1)\,\right] = a_4$$

$$J = 3 \ , \ 2$$

من أجل $J = 2$

$$\frac{A'}{2}\left[\, 2\,(2 + 1) - 1/2\,(1/2 + 1) - 5/2\,(5/2 + 1)\,\right] = -\,7/4\; A'$$

$J = 3$

$$\frac{A'}{2}\left[3(3+1) - \tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1) - 5/2(5/2+1)\right] = 5/4\, A'$$

الزوج $j_2 = 3/2 , j_1 = 3/2$ $(3/2 \;,\; 3/2)$

$$\frac{a_3}{2}\left[3/2(3/2+1) - 1(1+1) - \tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)\right] = \tfrac{1}{2}\, a_3$$

$$\frac{a_4}{2}\left[3/2(3/2+1) - 2(2+1) - \tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)\right] = \tfrac{3}{4}\, a_4$$

$J = 3 , 2 , 1 , 0$

من أجل $J = 3$

$$\frac{A'}{2}\left[3(3+1) - 3/2(3/2+1) - 3/2(3/2+1)\right] = 9/4\, A'$$

$: J = 2$

$$\frac{A'}{2}\left[(2(2+1) - 3/2(3/2+1) - 3/2(3/2+1)\right] = -3/4\, A'$$

$: J = 1$

$$\frac{A'}{2}\left[1(1+1) - 3/2(3/2+1) - 3/2(3/2+1)\right] = -11/4 A'$$

$: J = 0$

$$\frac{A'}{2}\left[0 - 3/2(3/2+1) - 3/2(3/2+1)\right] = -13/4\, A'$$

الزوج $j_2 = 5/2 , j_1 = 3/2$

$$\frac{a_3}{2}\left[3/2(3/2+1) - 1(1+1) - \tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)\right] = a_3/2$$

$$\frac{a_4}{2}\left[5/2(5/2+1) - 2(2+1) - \tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)\right] = a_4$$

$J = 4 , 3 , 2 , 1$

: $J = 4$

$$\frac{A'}{2} [4 (4 + 1) - 3/2 (3/2 + 1) - 5/2 (5/2 + 1)] = 15/4 A'$$

: $J = 3$

$$\frac{A'}{2} [3 (3 + 1) - 3/2 (3/2 + 1) - 5/2 (5/2 + 1)] = - A'/4$$

: $J = 2$

$$\frac{A'}{2} [2 (2 + 1) - 3/2 (3/2 + 1) - 5/2 (5/2 + 1)] = - 13/4 A'$$

: $J = 1$

$$\frac{A'}{2} [1 (1 + 1) - 3/2 (3/2 + 1) - 5/2 (5/2 + 1)] = - 21/4 A'$$

والشكل (٥ — ١٠) يوضح توضع مستويات الطاقة المختلفة للتشكيل p^1d^1 في الاقتران $j - j$

b) — قاعدة مجال لانده : Regle d'intervalle de Landè

لنعتبر ثلاثة مستويات لها نفس قيم S ، L لكن ذات قيم J مختلفة .

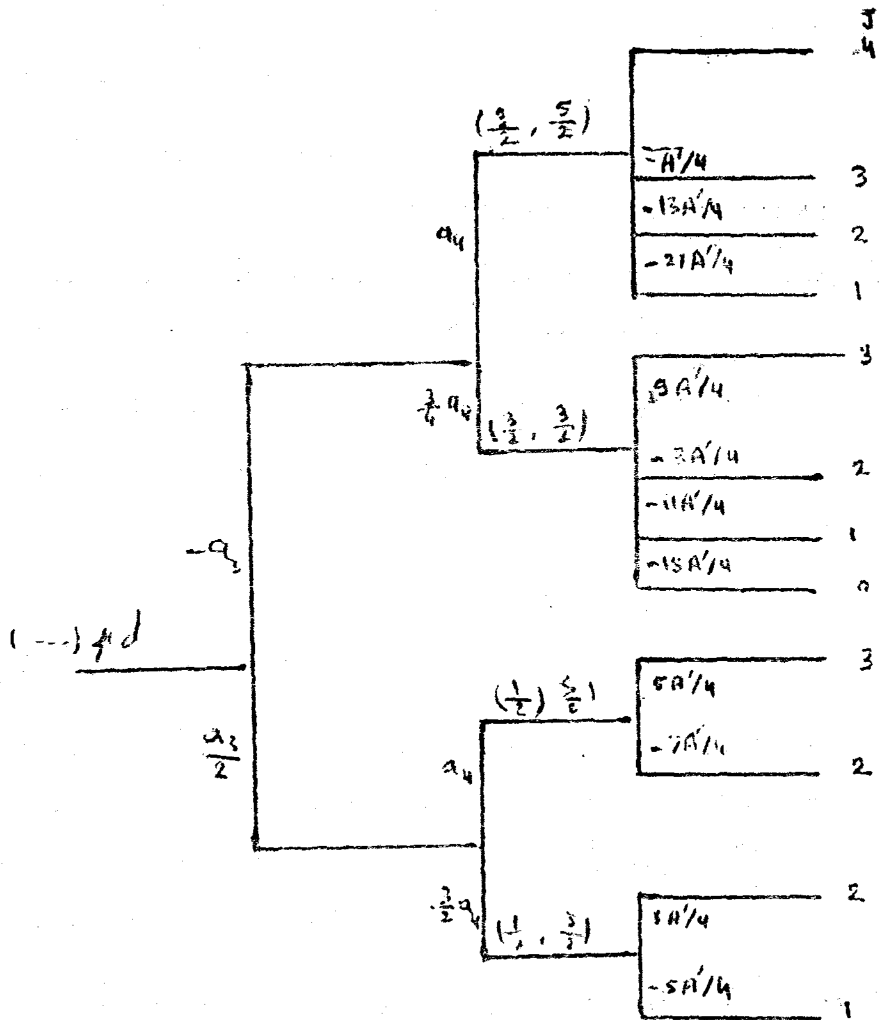
يقال بأنه لدينا ثلاثية triplet ، ليكن $J_o , J^o + 1 , J^o + 2$. هي قيم J لهذه المستويات . إن قيمة التصحيح في الخطوة b (T_1) هي ذاتها ، أما T_2 فتأخذ القيم :

من أجل المستوي ذو القيمة J_o :

$$+ \frac{A}{2} [J_o (J_o + 1) - L (L + 1) - S (S + 1)]$$

من أجل المستوي ذو القيمة $J_o + 1$:

$$\frac{A}{2} [(J_o + 1) (J_o + 2) - L (L + 1) - S (S + 1)]$$



شكل (٥ ــ ١٠)

ومن أجل المستوي ذو القيمة $J_o + 2$:

$$\frac{A}{2} \left[(J_o + 2)(J_o + 3) - L(L + 1) - S(S + 1) \right]$$

ان فرق الطاقة بين المستوي J_o والمستوي $J_o + 1$ هو $A(J_o + 1)$ ، فرق الطاقة بين المستويين $J_o + 1$ و $J_o + 2$ هو : $A(J_o + 2)$.

مما سبق يمكننا استخلاص قاعدة لاندة . إن فرق بين زوج من المستويات المتعاقبة في ثلاثية متناسب مع قيمة J الأكبر المميزة للمستويين .

c) – الطيف الضوئي لذرة بإلكترونين تكافؤيين :

Spectre optique d'un atome à 2 è de valance

الخطوط الطيفية الممكن ملاحظتها أثناء الإنتقالات من الحالات المثارة إلى الحالة الأرضية (الأساسية) ستكون محدودة بقواعد الإصطفاء التالية :

١ – لايمكن الإنتقال أن يتم بين حالة فردية $S = 0$ ، وحالة ثلاثية $S = 1$.

٢ – الإنتقالات المسموحة هي فقط التي تحقق :

$$\Delta L = \mp 1 .$$

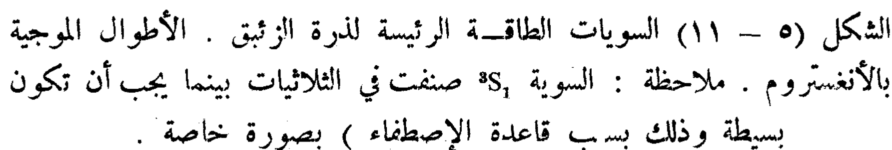
$$\Delta J = 0 , \mp 1 .$$

(الإنتقال من $J = 0 \leftarrow J = 0$ مستبعد) .

الشكل (٥ – ١١) يمثل الإنتقالات الأكثر شدة والملاحظة ضمن انفراغ قوسي لبخار الزئبق . حيث نلاحظ هناك انتقال طنيني من $6\,^1S_0 \rightarrow 6\,^3P_1$ ، لايحقق الشرط (1) يدعى هذا الخط بـ (intercombinaison) وهذا يعني بأن الأقتران في ذرة الزئبق لم يمثل بصورة تامة بالاقتران L – S .

على الشكل (٥ – ١١) نرى ظهور مستويات 6^3P_0 و 6^3P_2 حيث لايوجد أي انتقال تلقائي . نتحدث عن مستويات دائمة الاستقرار (metastable) بالحقيقة فإن مثل هذه الذرة وبهذا الحالة لايمكن أن تعود إلى الحالة الأساسية بواسطة إصدار لإنتقال ثنائي القطب الكهربائي .

آليات عديدة : (تصادمية ، اشعاعية ، معقدة ..) . إلا أنها مسموحة مع احتمال ضعيف ، وهذا يعطي لهذه المستويات الدائمة الإستقرار مدة حياة أطول من رتبة 10^{-3} sec بينما الخطوة الأخرى ذات مدة حياة من مرتبة 10^{-8} sec .



الشكل (٥ — ١١) السويات الطاقـة الرئيسة لذرة الزئبق . الأطوال الموجية بالأنغستروم . ملاحظة : السوية $^3S_1$ صنفت في الثلاثيات بينما يجب أن تكون بسيطة وذلك بسبب قاعدة الإصطفاء) بصورة خاصة .

إن ذارت العامود الثاني من جدول مندلييف موصوفة بصورة شبه جيدة الإرتباط L - S إلا أنه هذا الوصف غير تام غالباً وهذا يترجم :

— بالفروق الواضحة لقاعدة مجال لانده . والزئبق مثال نموذجي .

نظرياً **1.5** :

$$\frac{6\,^3D_3 - 6\,^3D_2}{^3D_2 - ^3D_1} = \left(\frac{35\ \text{cm}^{-1}}{60\ \text{cm}^{-1}}\right)_{exp} = 0.58$$ تجريبياً

– بظهور خطوط طيفية ممنوعة ضمن الطيف وذلك في حالة الإرتباط L — S التام .

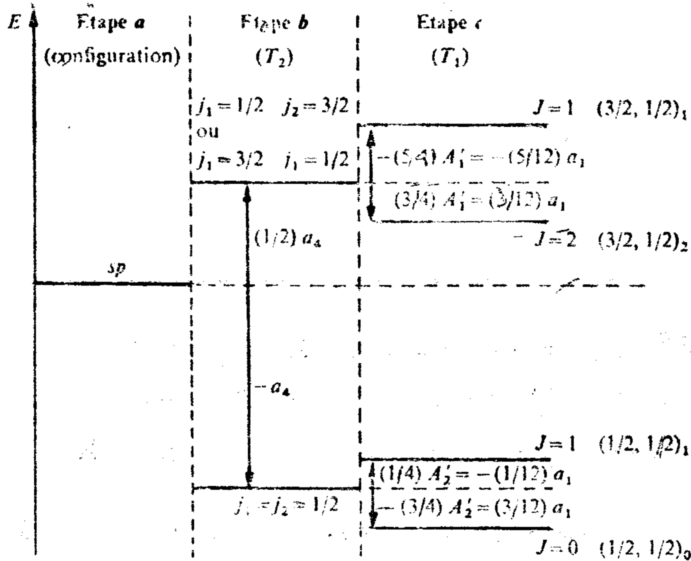
٥ – ٤ – ٤ الإرتباط j - j : Le Couplage j - j

نسلك نفس الطريق الذي سلكناه في الإرتباط L - S وذلك لحساب ΔE .

$$\Delta E = \frac{a_3}{2}\left[j_1(j_1+1) - l_1(l_1+1) - s_1(s_1+1)\right] + \frac{a}{4}\left[j_2(j_2+1) - \right.$$

$$\left. - l_2(l_2+1) - s_2(s_2+1)\right] + \frac{A'}{2}\left[J(J+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)\right]$$

الشكل (٥ – ١٢) يبين الفروق النسبية للمستويات في الارتباط j — j للتشكيل sp :



شكل (٥ – ١٢)

وقواعد الإصطفاء التي يجب استخدامها في الإرتباط j — j هي :

1) $\Delta J = 0, \mp 1$ والإنتقال من $J = 0 \leftarrow J = 0$ متسعبد

$$\Delta j_2 = 0 , \mp 1 \quad , \quad \Delta J_1 = 0 \qquad (2$$

أو :

$$\Delta j_1 = 0 , \mp 1 \quad \text{و} \quad \Delta j_2 = 0$$

يطبق الإرتباط jj على ذرات (الكربون – السيليسيوم – الجرمانيوم – القصدير – الرصاص) . ذات التشكيل $n s^2 m p^2$ حيث يحرض إلكترون من p^2 وبالتالي تدرس الحالات المهيجة كما في حالة ذرة بالكترونين ، الكربون يدرس في الإرتباط L - S .

٥ – ٤ – ٥ الذرات الخفيفة : atomes légers

لايمكن تطبيق القواعد السابقة لأن المفاعيل النسبية تصبح مهمة بصورة خاصة وحيث التأثيرات المتبادلة سبين – سبين لم تعد تفسر بالحد $a_1 s_1 s_2$.

٥ – ٥ – مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين : البنية الناعمة للخطوط :

Niveaux d'energie de l'atome d'hydrogénei structure fine des raies

في الفقرة السابقة وجدنا بأن التقاريب التي درسناها سابقاً لاتنطبق على الذرات الخفيفة ولتفسير الخطوط التجريبية مثل $H_\alpha (n = 3 \rightarrow n = 2)$، وهي مجموعة خطوط ذات أطوال موجية قريبة جداً من بعضها البعض فإنه يجب البحث عن البنية الناعمة لسويات الطاقة .

سنستعرض معظم مراحل الحساب .

٥ – ٥ – ١ الخطوة الأولى : نموذج المدارات الدائرية لبور :

Le modele des orbites circulaires de Boher

إن الحد الطيفي الذي يعطيه نموذج بور :

$$T = \frac{-E}{hc} = \frac{R}{n^2}$$

ينتج عن حل معادلة شرودنجر الغير نسبية .

٥ ـ ٥ ـ ٢ : الخطوة الثانية النموذج النسبي لبور ـ سومرفيلد :

Le modèle relativiste de Boher - Sommerfeild

يعطي الحد الطيفي في هذا النموذج كتابع لعددين كميين n و k ‏$(k \leqslant n)$.

$$T = \frac{-E}{hc} = \frac{-\mu c}{h}\left[1 + \frac{\alpha^2}{(n-k+\sqrt{k^2-\alpha^2})^2}\right]^{-1/2} + \frac{\mu c}{h}$$

μالكتلة المخترلة للإلكترون ، α ثابتة البنية الناعمة $\alpha = e^2 / hc$ (CGS)

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 h c} \text{ (MKSA)}$$

بنشر محدود للعلاقة السابقة يمكن أن تصبح على الشكل :

$$T = \frac{R}{n^2} + \frac{R\alpha^2}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) + \frac{R\alpha^4}{n^6}(\ldots) + \ldots$$

مع

$$R = \frac{\mu c\ \alpha^2}{2h}$$

نلاحظ من هذه العلاقة أن التوالد قد ارتفع .

٥ ـ ٥ ـ ٣ ـ الخطوة الثالثة : التصحيح النسبي للنموذج الكمي :

Correction relativiste au mode le quantique

بإستخدام معادلة شرودينجر النسبية فإن هايزنبرغ وجوردان وجدا العلاقة التالية للحد الطيفي :

$$T = \frac{R}{n^2} + \frac{R\alpha^2}{n^4}\left(\frac{n}{l + 1/2} - 3/4\right) = \frac{R}{n^2} + \Delta Tr$$

ويمكن كتابة معادلة شرودنجر النسبية ، وذلك لمعرفة قيمة التصحيح ΔTr حيث يعطى الهاملتون لجملة الكترون ـ بروتون بالعلاقة التالية :

$$T + u = \mu c^2\left[\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right] + u(r) \qquad (1)$$

حيث $\beta = v/c$.

أما مساقط كمية الحركة فهي :

$$P_x = \frac{\mu . x'}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad , P_y = \frac{\mu . y'}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad ; P_z = \frac{\mu . z'}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{2}$$

حيث $x' = dx / dt$.

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{\mu^2 v^2}{1-\beta^2} = \frac{\mu^2 c^2 \beta^2}{1-\beta} = \mu^2 c^2 \left[\frac{1}{1-\beta^2} - 1 \right] \tag{3}$$

ومنه فإن :

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \sqrt{1 + \frac{p^2}{M^2 c^2}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{\mu^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{\mu^4 c^4} + \cdots \tag{4}$$

نعوض في علاقة H نجد :

$$H = \mu c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{p^2}{\mu^2 c^2}} - 1 \right] + u(r) = u(r) +$$

$$+ \frac{p^2}{2\mu} - \frac{p^4}{8\mu^3 c^2} + \cdots \tag{5}$$

إن الحد الثالث من الطرف اليمين للمعادلة السابقة يمكن اعتباره كإضطراب ، ويمكن كتابة معادلة شرودنجر تحت الشكل :

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} + u(r) - \frac{p^4}{8\mu^3 c^2} \right] \psi = E \psi \tag{6}$$

إذا أهملنا الحد الثالث في هذه المعادلة نحصل على معادلة شرودينجر الغير نسبية المعروفة :

$$\left[\frac{p^2}{2\mu} + u(r) \right] \psi = E_o \psi^o \tag{7}$$

لنفرض أن التوابع الخاصة لمعادلة شرودينجر الغير نسبية تختلف قليلاً عن التوابع الخاصة لمعادلة شرودينجر النسبية ، ويمكن اعتبار :

$$\frac{-1}{8\mu^3 c^2} p^4 \psi = -\frac{1}{8\mu^3 c^2} p^4 \psi^\circ \tag{8}$$

من المعادلة رقم (7) نجد :

$$\frac{1}{2\mu} p^2 \psi^\circ = (E_o - u)\, \psi^\circ .$$

لنؤثر بالمؤثر $(1/2\mu)\, p^2$ مرة أخرى نجد :

$$\frac{1}{4\mu^2} p^4 \psi^\circ = (E_o - u)^2 \psi^\circ$$

ومنه نجد :

$$\frac{-1}{8\mu^3 c^2} p^4 \psi^\circ = \frac{-1}{2\mu c^2} (E_o - u)^2 \psi^\circ \tag{10}$$

وحسب التقريب المفترض فإنه يمكننا استبدال E_o بـ E أي :

$$\frac{-1}{8\mu c^2} p^4 \psi = \frac{-1}{2\mu c^2} (E - u)^2 \psi \tag{11}$$

نعوض المعادلة (11) في العلاقة (6) نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{-h^2}{2\mu} \Delta\psi + \left[(u - E) - \frac{1}{2\mu c^2} (u - E)^2 \right] \psi = 0 \tag{12}$$

لنتفحص الحركة في حقل مركزي حيث حل معادلة شرودنجر في الإحداثيات الكروية :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\, Y(\theta, \varphi)$$

بعد فصل المتحولات نجد :

$$\frac{h^2}{2\mu} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{h}{2\mu} \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) + \frac{1}{2\mu c^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 - \right.$$

$$\left. - \frac{h^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \tag{13}$$

أو بالشكل :

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \Big[\Big(\frac{E^2}{h^2c^2} + \frac{2\mu E}{h^2}\Big) + \frac{2\mu Ze^2}{h^2}\Big(1 + \frac{E}{\mu c^2}\Big)\frac{1}{r^2} +$$

$$+ \frac{\alpha^2 Z^2 - l(l+1)}{r^2}\Big]R = 0 \qquad (14)$$

حيث $\alpha \approx e^2 / hc$ ، $\alpha \approx 1 / 173$ ، وبالتالي يهمل الحد α^2 وكذلك إذا كانت $c \to \infty$ فإننا نعود إلى معادلة شرودنجر الغير نسبية .

حل المعادلة السابقة هو على شكل سلسلة ، كما وأن هذه السلسلة متباعدة ، بصورة عـــامة ماعدا من أجل قيم معينة للمعاملات في علاقة التكرار .

ولهذه القيم المختارة المعتمدة على القيم الخاصة للطاقة فإن السلسلة اللامتناهية تحول إلى كثيرة حدود درجتها n_r ونحصل على قيمة الطاقة :

$$\frac{E}{\mu c^2} = \Big\{1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{[n_r + \sqrt{(l+½)^2 - \alpha^2 Z^2} - ½]^2}\Big\}^{-½} - 1 \qquad (15)$$

ومنه نجد :

$$E_n = -\frac{\mu c^2}{2}\cdot\frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\Big[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\Big(\frac{n}{l + ½} - ¾\Big) + \ldots$$

حيث $n = n_r + l + 1$ وبأخذ بعين الإعتبار لثابت رايدبرغ $R = \mu e^2/hc^2$ وللثابت $\alpha = e^2 / hc$ ، نرى الحدود الطيفية :

$$T_n = \frac{-E_n}{hc} = \frac{RZ^2}{n^2}\Big[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\Big(\frac{n}{l + ½} - ¾\Big)\Big] + \ldots$$

$$\cong \frac{RZ^2}{n^2} + \frac{R\,.\,\alpha^2 Z^4}{n^3}\Big(\frac{1}{l + ½} - \frac{3}{4n}\Big) + \ldots \qquad (16)$$

وحد التصحيح التنسبي سيكون :

$$\Delta T_r = \frac{R\,\alpha^2 Z^4}{n^3}\Big(\frac{1}{l + ½} - \frac{3}{4n}\Big) \qquad (17)$$

٥ – ٥ – ٤ – الخطوة الرابعة ارتباط سبين – مدار :

Couplage spin - orbite

لنكمل نتائج الخطوة الثالثة وذلك بأخذ بعين الإعتبار لسبين الإلكترون : حيث نضيف على الحد الطيفي المعرف سابقاً حـد تصحيح يأخذ بعين الإعتبار الإرتباط سبين – مدار كما رأينا سابقاً فإن طاقة الإرتباط L - S تعطى بـ :

$$\Delta E_{ls} = \frac{h^2}{2m^2 c^2 r} \frac{d\omega}{dr} \cdot \frac{|j|^2 - |l|^2 - |s|^2}{2}$$

$$\omega = \frac{c}{r} = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \Rightarrow \frac{d\omega}{dr} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon^0} \frac{1}{r^2}$$

$$< 1 / r^2 > = \frac{1}{a_1^3 n^3 l (l + ½) (l + 1)}$$

$$\Delta E_{ls} = \frac{e^2 h^2}{2 m^2 c^2 4\pi \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{a_1^3 l (l + ½) (l + 1)} \cdot \frac{|j|^2 - |l|^2 - |s|^2}{2}$$

وبالتالي فإن :

$$\Delta T_{ls} = \frac{-\Delta E_{ls}}{hc} = -\frac{R\alpha^2}{n^3 l (l+½) (l+1)} \cdot \frac{|j|^2 - |l|^2 - |s|^2}{2}$$

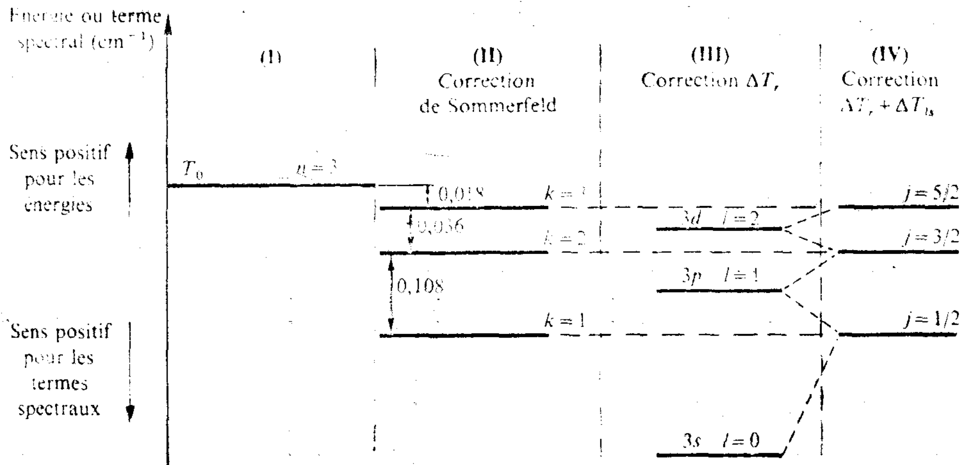
من أجل $j = l + ½$ فإن

$$\Delta T_{ls} = \frac{-R\alpha^2}{n^2 2(l + ½) (l+1)}$$

$j = l - ½$ فإن :

$$\Delta T_{ls} = + \frac{R\alpha^2}{n^2 2 l (l + ½)}$$

الشكل (٥ – ١٤ –آ) يبين الأوضاع الدقيقة لمختلف المستويات والتي تم الحصول عليها بإضافة Δtr ، ΔT_{ls} على الحد T .



الشكل (٥ ــ ١٣) يعطى التصحيحات المختلفة والخطط للطاقة السوية n = 3 لذرة الهيدروجين (المستوي العلوي للخــط الأول لبالمر) حيث T_0 تمثل الحد الطيفي الناتج من نظرية بور .

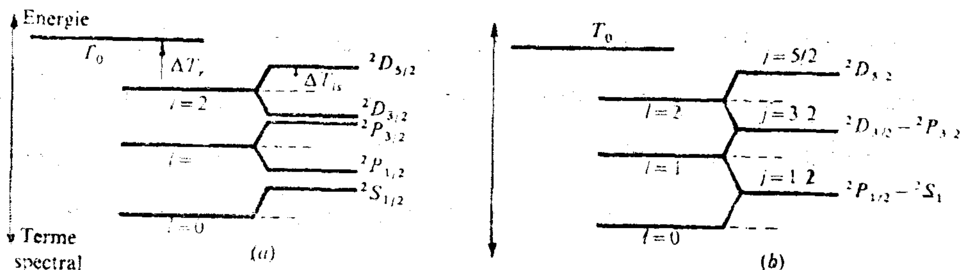
من أجل $J = l + ½$:

$$\Delta T = \Delta T_r + \Delta T_{ls} = \frac{R\alpha^2}{n^3}\left(\frac{1}{(l+1)} - \frac{3}{4n}\right)$$

من أجل $j = l - ½$:

$$\Delta T = \Delta T_r + \Delta T_{ls} = \frac{R\alpha^2}{n^3}\left(\frac{1}{l} - \frac{3}{4n}\right)$$

المستويات ذات قيم j المتساوية تكون Confandus (متطابقة) شكل (٥ ــ ١٤ ــب)



الشكل (٥ ــ ١٤)

نلاحظ أنه إذا جعلنا $K = j + ½$ نحصل على نفس النتيجة التي حصل عليها بور — سومرفيلد .

٥ — ٥ — ٥ — الخطوة الخامسة : التصحيح المشع :

Correction radiatives

الوصف الصحيح للظواهر التي تضع بعين الإعتبار للتأثير المتبادل بين الموجة . الكهرطيسية والذرة غير ممكنة إلا في تكميم الحقول الكهرومغناطيسية .

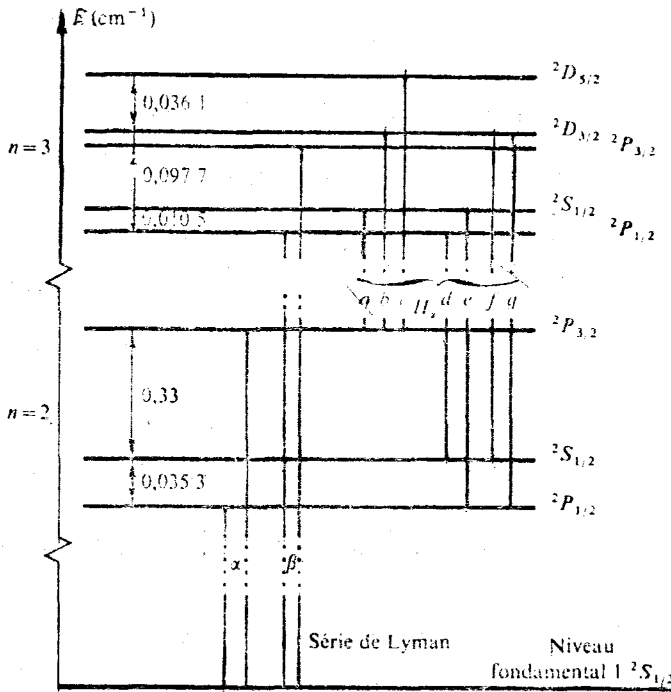
في هذا النظري يجب اعتبار الإلكترون في الخلاء محاط بحقل كهرومغناطيسي ، ونتائج تأثير هذا الحقل الكهرومغناطيسي هو إيصال كتلة كهرومغناطيسية إضافية للإلكترون ، وهذا التأثير سوف يغير طاقة الكمون الفعالة لهذا الإلكترون . إن حساب التصحيح المشع :

$$\Delta E \sim \frac{\alpha\, (Z\alpha)^4\, mc^2}{2\pi\ n^3}$$

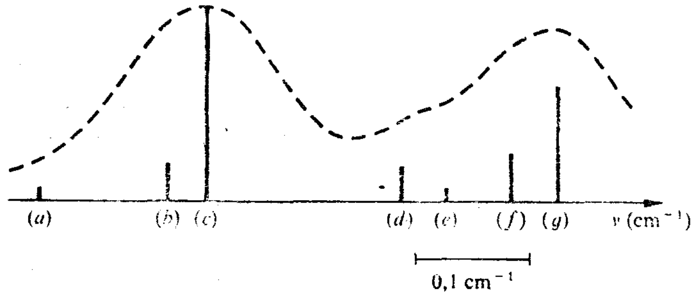
عامل التناسب هو تابع للعدد الكمي l . إن هذا التصحيح يزيل التطابق بين السويات ذات نفس العدد الكمي j ، حيث الفرق بين السويتين من اجزاء cm^{-1} . .

يتم الحصول على الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين وذلك بتطبيق قواعد الإصطفاء على مستويات الطاقة . والشكل (٥ — ١٥) يبين الإنتقالات التي نستطيع مشاهدتها بصورة خاصة الإنتقال $H_\alpha\,(n = 3 \rightarrow n = 2)$ ، سيكون له بنية معقدة .

وسيكون لدينا بنية ناعمة للخط H_α المعطى بالمخطط (٥ — ١٥ — ب) وبما أن البعد بين السويات قريب جداً فإنه عملياً لايمكننا ملاحظة سوى خطين فقط وذلك يعود أيضاً لمفعول دوبلر ، وذرة الهيدروجين حالة خاصة جداً ، حيث رفع التوالد يتم بتطبيق النظرية النسبية بينما باقي الذرات يتم رفع التوالد بأخذ بعين الإعتبار للتأثيرات الكهربائية الساكنة المتبادلة للإلكترونات بين بعضها البعض .



(*a*) *Structure des niveaux n = 2 et n = 3 de l'atome d'hydrogène.*



شكل (٥ — ١٥) بنية الإنتقالات لـ H_α الأحرف تعود للإنتقالات المختلفة للشكل (٥ — ١٥ — آ) المنحني المنقط يبين مفهوم الطيف الناتج مع مقارن لـ perst - Fabrg

٥ — ٦ — طيوف الاشعة السينية : Spectres de Rayons X

ستكون دراستنا مبسطة جداً لهذه الفقرة ، وسنفرض بأن الذرة هي في المستوي الأساسي :

— كل مداراتها الجزئية الداخلية مكتملة .

– تملك في الحالة الأرضية عزم حركي كلي معدوم .

٥ – ٦ – ١ : العزوم الحركية المتعلقة بمختلف المستويات :

Moments Cinetiques attribués aux differents niveaux

إن مختلف السويات الطاقية K , L_I , L_{II} , L_{III} .... يمكن أن تفسر كـأنها شاردة لذرة فقدت واحد من الكتروناتها . يمكننا أن نميز كل من هذه المستويات كما في الشكل (٥ – ١٦) .

– بواسطة تشكيله الإلكتروني : كما في العمود I وفي العمود II وللسهولة فإننا وضعنا الحرف المميز للإلكترون المفقود بعد وضع العدد 1 – فوق هذا الحرف .

– بواسطة العزم الحركي الكلي للشاردة المشكلة في هذا المستوي .

باعتبار أن للحالة الأرضية عزم حركي كلي معدوم وانه عندما نرفع إلكترون من طبقة كاملة فإن هذا العزم الحركي للشاردة المشكلة له نفس الإتجاه والسعة للعزم الذي يميز الإلكترون المقلوع . لنتفحص الحالات المختلفة للمدارات (الطبقات) .

a) الطبقة k :

إذا اقتلعنا إلكترون من الطبقة k وباعتبار أن $n = 1$ فإن :

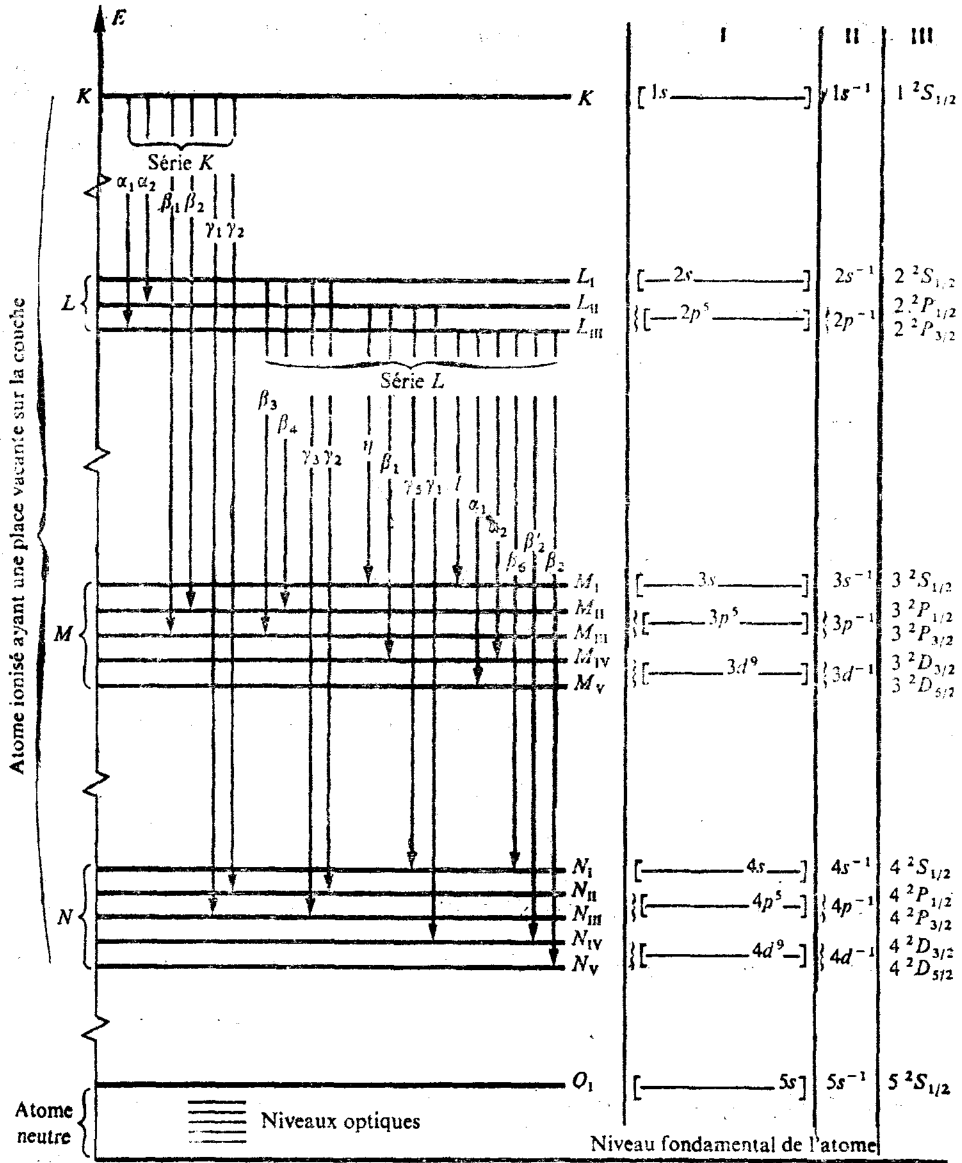
$$l = 0 \quad , \quad s = ½ \quad \& \quad j = l + S = ½$$

وبالتالي سيكون لدينا مستوي $^2S_{1/2}$.

b) الطبقة L :

إذا اقتلعنا إلكترون s أو الكترون p لهما عدد كمي سبينه $s = ½$ يوجد ثلاث حالات ممكنة للعزم الحركي :

	l	j		المستوي المطابق
الكترون s	$l = 0$	$j = ½$	$^2S_{1/2}$	L_I
⋮	⋮	$j = ½$	$^2P_{1/2}$	L_{II}
الكترون p	$l = 1$	$j = 3/2$	$^2P_{3/2}$	L_{III}



الشكل (٥ ـ ١٦) طيف أشعة X لذرة الكادميوم . في العمود I مشار للتغير بالنسبة للتشكيل الأساسي [1 S² 2 S² 2 P⁶ 3 S² 3 P⁶ 3 d²⁰ 4 P⁶ 4 d²⁰ 5 S²] . لم يمثل على الشكل إنتقالات السلسلة K والسلسلة L ، والقارىء سيحدد حسب قواعد الإختبار الإنتقالات الأخرى المسموحة .

هذه المستويات الثلاث سيكون لها طاقات مختلفة وبالتالي فالشاردة المشكلة بقلع الكترون من الطبقة L ، سيمكنها أن تملك ثلاث مستويات طاقية نميزها $^2S_{1/2}$ $^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$ أو بلغة المستويات L_I , L_{II} , L_{III} .

c) **الطبقة M** :

الكترون				المستوي المطابق
الكترون s	$l = 0$	$j = ½$	$^2S_{1/2}$	M_I
		$j = ½$	$^2P_{1/2}$	M_{II}
الكترون p	$l = 1$	$j = 3/2$	$^2P_{3/2}$	M_{III}
		$j = 3/2$	$^2D_{3/2}$	M_{IV}
الكترون d	$l = 2$	$j = 5/2$	$^2D_{5/2}$	M_V

٥ — ٦ — ٢ : الحدود الطيفية والطاقة :

إن قيمة طاقة الإرتباط للالكترون المقلوع هي :

$$E_n = -R\,h\,c\,\frac{(Z - s_n)^2}{n^2}$$

وكون S_n تعتمد على l فإن هذا يفسر البنية الناعمة ويجب الأخذ بعين الإعتبار أيضاً للظواهر المتعلقة بالارتباط ls ، وإن هذا الإرتباط لايمكن دراسته كما عملنا سابقاً لذرات العناصر القلوية .

بالحقيقة تدخل المستويات L ، k الكترونات قريبة جداً من النواة حيث التصحيحات النسبية ستكون مهمة ومن نفس المرتبة .

إن توضع مستويات الطاقة يتم الحصول عليه بالنظرية النسبية :

$$E_{n,l,j} = -\frac{Rhc\,(Z - s_n)^2}{n^2} + \frac{Rhc\,\alpha^2\,(Z - s'_n)^4}{n^3}\left(\frac{3}{4\,n} - \frac{1}{j + ½}\right)$$

α ثابتة البنية الناعمة ، $s_n \neq s'_n$ ، وفي لغة الإختصاصي في أشعة X مثل L_I—L_{II}

يدعى (فصل الحجب)،مثل $L_{II}—L_{III}$ يدعى « فصل السبين النسبي » . (المستويات L_{I} , L_{II} ، لهما نفس j لكن l مختلفة ، والمستويين L_{II} , L_{III} ، لهما نفس l ، مع j مختلفـــــة .

٥ – ٦ – ٣ – الطيوف الملاحظة :

الخطوط الطيفية التي يمكن ملاحظتها في طيف الإصدار لأشعة X ستحدد باستخدام قواعد الإصطفاء التالية :

$$\Delta_{n} = n - n' \qquad \text{أي قيمة}$$

$$\Delta l = \mp 1$$

$$\Delta j = \mp 1 , 0$$

إن طيوف الإصدار لأشعة X للعناصر القلوية الترابية معقد جداً . والسبب هو وجود طبقات داخلية غير مكتملة . هذا يعني أن العزوم الحركية ستكون مختلفة عما هي في الفقرة السابقة ، ويمكنها أن تأخذ عدة قيم .



الفصل السادس

المغناطيسية الذرية - مفعول زيمان وباشن - باك

Le Magnetisme atomique , Effects Zeeman et pashen-Back

٦ — ١ — مقدمـــة :

إن مفعول الحقل المغناطيسي على الذرات معقد جداً لذلك سنقوم بدراسة مفصلة وهذه الدراسة تسمح لنا بوصف تأثير الحقل المغناطيسي على مستويات الطاقة وإنفصالها نتيجة تطبيق هذا الحقل. لذلك أولاً سنوجد الهاملتونيان للذرة بوجود حقل كهرمغناطيسي والذي يعتبر نقطة إنطلاق لنظريات عديدة وبعـــد تحديد التقاريب المختلفة سنبين مراحل حل الهاملتونيان لذرة بوجود حقل مغناطيسي ثابت وبشكل نبين فيه مفعول زيمان في حقل ضعيف ، ومفعول باشن — باك في حقل شديد . وستكون دراستنا طبعاً محدودة على الذرات ذات الأنوية التي لاتملك عزوم مغناطيسية نووية ، ولذلك لابد من إعطاء فكرة بسيطة عن العزوم المغناطيسية وعلاقتها بالعزم الزاوي المداري من وجهة نظر كلاسيكية .

٦ — ١ — ١ — العزوم المغناطيسية وعلاقتها بالعزم الزاوي :

إن سويات الطاقة في المجموعات الذرية تتعين ليس فقط بقيم عزومها الزاوية ولكن أيضاً بقيم عزومها المغناطيسية ، وهناك صلة بين الإثنين ، لذا نعتبر النسبة القائمة بين قيمة العزم المغناطيسي وقيمة العزم الزاوي الموافق له خاصية جوهرية بالنسبة للعزم المغناطيسي ، وهذه النسبة تدعى بالنسبة الجيرومغناطيسية أو بالنسبة المغناطيسية الميكانيكية ، وتعطى بالعلاقة :

$$\gamma = \frac{\vec{\mu}}{L} = \frac{\mu_z}{L_z} \qquad (٦ - ١)$$

μ طول شعاع العزم المغناطيسي $\vec{\mu}$ في الحالة التي ينطبق منحاه على منحى العزم الميكانيكي الموافق L . وحسب قانون التكميم فإن :

$$\vec{\mu}^2 = \gamma^2 L^2 = \gamma^2 h^2 l (l + 1) \qquad (٦ - ٢)$$

أو بصورة أعم :

$$\vec{\mu}^2 = \gamma^2 J^2 = \gamma^2 h^2 j (j + 1)$$

المسقط على المحور oz :

$$\mu_z = \gamma L_z = \gamma h m_l$$

أو :

$$= \gamma h m_J$$

إذا عبرنا عن العزم الزاوي الميكانيكي بواحدة الـ (h) فان العلاقتان (٦ — ١ و ٢) تكتبان بالشكل :

$$\vec{\mu}^2 = \gamma^2 J^2 \quad , \quad M_z = \gamma J_z = \gamma m_J$$

إن (γh) له بعد العزم المغناطيسي (erg / gauss) وهو يحدد بمقداره رتبة العزم المغناطيسي . ورتبة مسقطه لأن رتبة العددين الكوانتين (J) و (J_z) هي الواحد .

والجدير بالذكر أن رتبة هذا المضروب بالنسبة للعزوم الإلكترونية المغناطيسية هي غير رتبته في حالة العزوم النووية المغناطيسية والعزوم الدورانية المغناطيسية .

١ — إن النسبة الجيرومغناطيسية (γ_l) للعزم المغناطيسي المداري هي :

$$\gamma_l = \frac{\mu_l}{L^{orb}} = \frac{-e}{2 m_e c}$$

$$-h \gamma_l = \frac{2 h}{2 m_e c} = \frac{eh}{2 \pi m_e c} = \mu_b .$$

μ_b يدعى ماغنيتون بور (magneton de Boher) يمثل وحدة قياس العزوم المغناطيسية الإلكترونية .

$$\mu_b = (0.9731 + 0.0002) \times 10^{-20} \text{ erg / gauss}$$

وبالفعل فإن العزم المغناطيسي المداري للإلكترون يساوي :

$$\vec{\mu_l} = \gamma_l \, L^{orb} = \gamma_l \, h \, . \, l = - \mu_b \, l.$$

الإشارة سالبة ترتبط بحقيقة أن شحنة الإلكـــترون سالبة . أي أن العزم المغناطيسي $\vec{\mu_l}$ يتجه بعكس العزم المداري l .

يمكن إيجاد العلاقة السابقة بسهولة إذا اعتبرنا أن مدار الإلكترون إهليلجي أو دائري .

إن عزم كمية الحركة المداري لإلكترون :

$$L^{orb} = m_e \, (\mathbf{r} \wedge \mathbf{v}) = m_o \, r^2 \, \varphi' \, [e_r \wedge e_\varphi]$$

حيث φ' القيمة المطلقة للسرعة الزاوية e_r , e_φ أشعة الواحدة .

طول المتجهة L^{orb} يساوي :

$$|L| = m_e \, r^2 \, \varphi'$$

إن ثبات المقدار السابق مرتبط بثبات $(r^2 \varphi')$ السرعة السطحية (المماسية) ، وبما أن الإلكترون شحنة فإن حركته على مسار مغلق بتواتر عددي قدره v ، يكافىء تيار كهربائي شدته $i = ev$ ، يثير هذا التيار حقل مغناطيسي مساوياً للعزم المغناطيسي المداري يتعين طوله على المحور oz بالعلاقة :

$$\mu_l = \frac{-1}{c} \, e \, v \, A = \frac{1}{cT} \, eA$$

A مساحة المدار ، T دور الحركة ، إن مساحة الإهليلج :

$$A = \int_0^{2\pi} \frac{r^2}{2} d\varphi = \int_0^{T} \frac{r^2}{2} \varphi' dt$$

$$\omega = \varphi' = \frac{L^{orb}}{m_o r^2}$$

$$A = \int_0^{T} \frac{r^2}{2} \frac{L^{orb}}{m_o r^2} dt = \frac{T}{2m_o} L^{orb}$$

بتبديل قيمة A نحصل :

$$\mu_l = \frac{-e}{2 m_e c} L^{orb}$$

والنسبة الجيرومغناطيسية :

$$\gamma_l = \frac{\vec{\mu_l}}{L^{orb}} = \frac{-e}{2 m_e c}$$

٢ — إن النسبة الجيرومغناطيسية لعزم الإلكترون السبيني المغناطيسي (γ_S) تتعين بـ :

$$\gamma_S = \frac{\mu_S}{M_o^{Sp}} = \frac{-e}{m_e c} = 2 \gamma_L$$

وبالتالي فإن العزم المغناطيسي السبيني (μ_S) يساوي :

$$\vec{\mu_s} = \gamma_s M_p^{Sp} = h \gamma_S S = \frac{-e h}{m_e c} S = -2 \mu . S$$

حيث S يمثل متجهة العزم السبيني للإلكترون مقدره بواحدة الـ h أما مسقط العزم المغناطيسي السبيني على المحور oz :

$$\vec{\mu_{sz}} = -2 \mu_B . S_z = \mp 2 \mu_B . \frac{1}{2} = \mp \mu_B$$

أي أن للإلكترون عزم مغناطيسي سبيني يساوي بالقيمة الجبرية لمغنيتون بور .

٣ – إن النسب الجيرومغناطيسية لعزوم النوى المدارية المغناطيسية يساوي إلى (γ_1) عزم نواة الهيدروجين المداري المغناطيسي ويساوي إلى :

$$\vec{\mu}_{Nue} = \frac{eh}{2\, m_p c} I$$

m_p كتلة الإلكترون ، I شعاع العزم المغناطيسي للنواة أما واحدة الماغنيتون بور النووي يساوي :

$$\vec{\mu}_{nuc} = \frac{eh}{2\, m_p c} = (0.50538 \pm 0.000018) \times 10^{-23}\ \text{erg/gauss}$$

٦ – ٢ : هاملتونيان جزئية مشحونة بوجود حقل كهرومغناطيسي :

Hamiltonien d'une particule chargés . en presenec d'une champ electromagnetique

٦ – ٢ – ١ : تابع لاغرانج ومعادلة الحركة لجزيئة :

Function de Largrange et equation du mouvement de la particule

إذا انطلقنا من معادلة ماكسويل والقوة المؤثرة على جزيء ذو شحنة q موضوع ضمن حقل كهرومغناطيسي فإن هذه القوة تعطى :

$$f = q.\, E + \frac{q}{k}\, \underline{v} \wedge B \qquad (٦ - ٣)$$

فإنه لايمكننا أن نحصل على تابع لاغرانج بشكل منطقي ، والذي هو ضروري لكتابة الهاملتونيان . على العكس سنبين أنه للحصول على العلاقة(٦ـ٣)سننطلق من فرضية تابع لاغرانج :

$$L = -mc^2 \sqrt{1 - v^2 / c^2} + \frac{q}{k}\, \underline{A} \,.\, \underline{\dot{v}} - qV \qquad (٦ - ٤)$$

$\underline{A}$ شعاع الكمون ، V كمون سلمي ، m الكتلة السكونية للإلكترون .

إن الحدين الثاني والثالث ينعدمان في حال غياب الحقل الكهرومغناطيسي ، إن الحد $(q/k)\, \underline{A} \,.\, \underline{v}$ — يمثل الطاقة المغناطيسية للجزيئة ، هذه العلاقة تقود بدون صعوبة إلى العلاقة العامة للطاقة المغناطيسية : نكامل على توزيع التيار J لـ $(1/k)\, J\, \underline{A}$ — .

من أجل جزيئة حرة إن شعاع الدفع P يعطى :

$$P = \frac{\partial L}{\partial \underline{v}} = \frac{m \underline{v}}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}}$$

$$P_x = \frac{\partial L}{\partial v_x} \quad , \quad P_y = \frac{\partial L}{\partial v_y} \quad ; \quad P_z = \frac{\partial L}{\partial v_z}$$

أما شعاع الدفع لجزيئة واقعة في حقل كهرومغناطيسي فيعطى بـ :

$$P = \frac{\partial L}{\partial \underline{V}} = \frac{m \underline{V}}{\sqrt{1 - V^2 / c^2}} + \frac{q}{k} \underline{A} = P + \frac{q}{k} A \qquad (٦ - ٥)$$

تكتب معادلات لاغرانج باستخدام :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \underline{V}} \right) = \frac{\partial L}{\partial r} \qquad (٦ - ٦)$$

لنكتب :

$$\frac{\partial L}{\partial r} = \frac{q}{k} \text{ grad } (A \cdot v) - \text{grad } v$$

لكن نعلم أن :

$$\text{grad } (A \cdot v) = (A \text{ grad}) \, v + (v \text{ grad}) \, A + A \wedge \text{rot } v + v \wedge \text{rot } A .$$

لإيجاد هذا المشتق الجزئي يجب افتراض أن v ثابت والحدود rot v و (A grad) v ستعتبر معدومة أي :

$$\frac{\partial L}{\partial r} = \frac{q}{k} (v/ \text{grad}) \, A + \frac{q}{k} v \wedge \text{rot } A - q \text{ grad } V$$

إذاً يمكننا كتابة معادلة لاغرانج :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial V} \right) = \frac{d}{dt} \left[P + \frac{q}{k} A \right] = \frac{q}{k} (v \text{ grad}) \, A + \frac{q}{k} v \wedge \text{rot } A -$$

$$- q \text{ grad } V \ldots . \qquad (٦ - ٧)$$

تتحول هذه العلاقة بعد ملاحظة أن A تابع للزمن من الفراغ إلى :

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \left(\frac{dr}{dt} \text{grad} \right) A = \frac{\partial A}{\partial t} + (v \text{ grad}) A$$

إذاً تكتب العلاقة (٦ — ٧) على الشكل :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{-q}{k} \frac{\partial A}{dt} - q\text{grad } V + \frac{q}{k} v \wedge \text{rot } A \qquad (٦ - ٨)$$

لكن : $f = dP / dt$ إذاً :

$$f = - q \text{ grad } V - \frac{q}{k} \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{q}{k} v \wedge \text{rot } A$$

أو :

$$f = q \ E + \frac{q}{k} V \wedge B$$

حيث :

$$B = \text{rot } A \, . \quad \text{و} \quad E = - \text{ grad } V - \frac{1}{k} \frac{\partial A}{\partial t}$$

٦ — ٢ — ٢ — تابع هاملتون : La fonction de Hamilton

يكتب تابع هاملتون على الشكل :

$$H = V \frac{\partial \bar{L}}{\partial V} - \bar{L} = V \, . \, P - L \qquad (٦ - ٩)$$

باطستخدام (٦ — ٤) و (٦ — ٥) نجد :

$$H = V \left(P + \frac{q}{k} \underline{A}\right) + m c^2 \sqrt{1 - (V^2 / c^2)} - \frac{q}{k} A \, . \, v + q V$$

لكن :

$$V \, . \, P = \frac{V \, . \, m \, v}{\sqrt{1 - V^2 / c^2}} = \frac{m \, v^2}{\sqrt{1 - V^2 / c^2}}$$

إذاً :

$$H = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - v^2 / c^2}} + qV = T + qV \qquad (٦ - ٩)$$

T هي طاقة الجزيئة ، مجموعة الطاقة السكونية والطاقة الحركية .

لنكتب H كتابع للدفع المعمم P لدينا :

$$P - \frac{q}{k} A = \frac{m v}{\sqrt{1 - V^2 / c^2}} = P$$

و :

$$T = \sqrt{m^2 c^2 + P^2 c^2}$$

إذاً ،

$$H = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 | P - \frac{q}{k} A|^2} + qV \qquad (٦-١٠)$$

إذا كانت سرعة الجزيئة أصغر من سرعة الضوء نستخدم التقريب الغير نسبي (اللانسبي) حيث يصبح L

$$L = \frac{mv^2}{2} + \frac{q}{k} A . v - qV$$

وحيث :

$$T = \frac{P^2}{2 m}$$

إذاً يصبح تابع ابهاملتون على الشكل :

$$H = \frac{1}{2 m} (P - \frac{q}{k} A)^2 + qV \qquad (٦-١١)$$

٦ — ٢ — ٣ : المؤثر الهاملتوني : L'operateur hamiltonien

يتم الحصول على المؤثر الهاملتوني بتبديل شعاع الدفع المعمم P بمؤثره أي :

$$H = \sqrt{\frac{1}{2\,m}\left(-ih\,\nabla - \frac{q}{k}\,A\right)^2 + qV} \qquad (٦-١٢)$$

$$H = \frac{1}{2\,m}\left(-h^2\nabla^2 + ih\,\frac{q}{k}\,\nabla A + ih\,A\nabla + \frac{q^2}{k^2}\,A^2\right) + qV$$

عند تطبيق المؤثر H على تابع موجي ψ يجب أن نأخذ بعين الإعتبار لـ :

$$\nabla A\,\psi = (\nabla A)\,\psi + A\,(\nabla\psi) = (\mathrm{div}\,A)\,\psi + (A\,.\,\mathrm{grad})\,\psi$$

A ، ∇ لايتبادلان وبالتالي :

$$H\psi = \frac{1}{2m}\left[-h^2\,\nabla^2\,\psi + i\,h\,\frac{q}{k}\,(\nabla A)\,\psi + 2ih\,\frac{q}{k}\,A\nabla\psi + \frac{q^2}{k^2}\,A^2\right] + qV$$

وأخيراً فإن مؤثر الهاملتونيان يكتب على الشكل :

$$H = \frac{1}{2m}\left[-h^2\,\nabla^2 + ih\,\frac{q}{k}\,\mathrm{div}\,A + 2\,ih\,\frac{q}{k}\,A\,\mathrm{grad} + \frac{q^2}{k^2}\,A^2\right] + qV$$

(٦ – ١٣)

٦ – ٣ – الهاملتونيان بوجود حقل مغناطيسي ثابت ومنتظم :

Hamiltonien en presences d'une chemp magnétique constant et uniforme

٦ – ٣ – ١ – حالة إلكترون واحد : في حقل مغناطيسي فقط :

$qV = 0$ أي أننا سنهتم فقط في التفاعل المتبادل بين الذرة والحقل المغناطيسي (مفعول زيمان) الثابت والموجه حسب المحور oz أي :

$$A = \tfrac{1}{2}\,(B \wedge r) = \tfrac{1}{2}\begin{vmatrix} i & j & k \\ 0=B_x & 0=B_y & B_z \\ x & y & z \end{vmatrix}$$

ليكن

$$A_x = -\tfrac{1}{2}\,B_z\,y$$

$$A_y = +\tfrac{1}{2}\,B_z\,x$$

$$A_z = 0$$

وبالتالي الهاملتونيان (العلاقة (٦ – ١٣) ستكتب بصورة أبسط مع أخذ بعين الإعتبار :

$$\mathrm{diV}\,A = 0$$

$$A\,grad = -\tfrac{1}{2} B_z \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

لكن المؤثر $\hat{l}_z$ مؤثر العزم الزاوي على المحور z يعطى بالعلاقة (وبواحدة h) :

$$\hat{l}_z = -ih \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

إذاً :

$$2ih \frac{q}{k} Agrad = \frac{-q\,h}{k} B \,.\, l_z$$

والحد الأخير في العلاقة (٦ – ١٣) :

$$\frac{q^2 \ A^2}{k^2} = \frac{q^2}{4\,k^2} (B \wedge r)(B \wedge r) = \frac{q^2}{4\,k^2} B^2 r^2 \ \sin^2 \theta$$

θ الزاوية بين الشعاع r والمحور oz أخيراً يكتب H على الشكل :

$$H = \frac{1}{2m} \left[-h^2 \Delta - \frac{q\,h}{k} B\, l_z + \frac{q^2}{4\,k^2} B^2 r^2 . \sin^2 \theta \right] \qquad (١٤–٦)$$

بإدخال مغنيتون بور β الموجب و q السالب :

$$H = \frac{-h^2}{2\,m} \ \Delta + \beta \ B \ l_z + \frac{q^2}{2m\ k^2} B^2 r^2 \sin^2 \theta \qquad (١٥–٦)$$

ملاحظة : إذا لم ننظر إلى الحد الذي يحتوي B^2 فإن الحد $\beta B l_z$ يساوي إلى العزم المغناطيسي الزاوي :

$$\mu = -\beta\, l = \frac{1}{k} \frac{q}{2m_z} h\, l$$

والحد الذي يحوي B^2 يطابق للمفعول diamagnetique .

٦ – ٣ – ٢ – حالة ذرة :

في الفصل السابق درسنا الهاملتونيان لذرة حيث كان تحت الشكل :

$$H = H_o + T_1 + T_2$$

بوجود حقل مغناطيسي B ، فإن التأثير المتبادل بين الحركة المدارية للإلكترون (i) في الذرة ، والحقل B سيعطى بإضافة حد للهاملتونيان :

$$\beta B l_i + \frac{q^2}{8m\, k^2} B^2 r_i^2 \sin^2\theta_i$$

لكن يجب أن نأخذ بعين الإعتبار لتأثير المتبادل بين الحقل B والعزم المغناطيسي السبين μ_{s_i} لهذا الإلكترون ، أي يجب إضافة الحد :

$$-\mu_{s_i} B = \frac{-q}{m\ k} s_i B = -\frac{q\, h}{mk} s_i B = 2\, \beta\, s_i\, B\,.$$

نكتب إذاً هاملتونيان الذرة بأخذ بعين الإعتبار لمساهمات كل الإلكترونات .

$$H = H_o + T_1 + T_2 + W$$

مع فرض أن :

$$W = \sum_i \beta\, B\, (l_i + 2\, s_i) + \sum_i \frac{q^2}{8m\ k^2} B^2 r_i^2 \sin^2\theta_i$$

لنوجد مقدار كل حد من أجل :

$1 \text{ Tesla} = B = 10.000 \text{ gauss}$ ومن أجل $l = 1$

$$\beta\, B = \frac{e\, h}{2m} B \approx 10^{-23} \text{ joule}$$

بأخذ $r_i \sin\theta_i \approx 1\ A°$ نجد :

$$\frac{q^2}{8m\ k^2} B^2 r_i^2 \sin^2\theta_i \approx 10^{-28} \text{ joule}$$

إذاً يمكننا إهمال الحد الذي يحوي B^2 في الهاملتونيان بعد تبديل :

$$L = \sum_i l_i \quad , \quad S = \sum_i s_i$$

نجد :

$$W = \beta\, B\,(L + 2\,S) = B\,(L_z + 2\,S_z) \qquad (١٦ - ٦)$$

المحور oz هو محور الحقل المغناطيسي B .

ملاحظة : إن الحد الأول في علاقة W يطابق إلى $\vec{\mu}_L$ محصلة العزوم الزاوية المغناطيسية والحد الثاني يمثل محصلة العزوم المغناطيسية السبينية أي :

$$W = -(\vec{\mu}_L + \mu_S)\, B = -\,\mu B\,.$$

لايمكن حل H بطريقة دقيقة ، وإنما سنتبع طرق التقريب . في الارتباط L — S والارتباط j — j .

٦ — ٤ — مفعول زيمان في حقل ضعيف في الإرتباط L — S :

Effect Zeeman en champ faible dans le cas du Couplage L — S

نكون ضمن شروط الحقل الضعيف إذا كان W صغير أمام الحدين T_2, T_1 وبالتالي فإن الحد W سيكون كإضطراب على المنظومة الموصوفة بـ $H_0 = T_1 + T_2$ ، سيكون الحقل ضعيف عندما يترجم تأثيره على المستوي بإنفعال للطاقة أصغر بكثير من حالة البنية الناعمة . إن تأثير W سيدرس باستخدام نظرية الإضطراب (انظر ميكانيك كم (١)) .

٦ — ٤ — ١ — استخدام نظرية الإضطراب :

Amploi de la theorie des perturbation

نذكر فقط الإضطراب من المرتبة الأولى والمطبق على مستوي متوالد ، ليكن $H^{(1)}$ هو الإضطراب المراد تطبيقه على مستوي غير متوالد E^o_i مميز بالمعامل i ذو رتبة توالد G_i وليكن k القيمة التي يأخذها G_i فالتصحيح من المرتبة الأولى $E_{ih}^{(1)}$ الذي يضاف إلى قيمة $E_i^{(o)}$ الغير مضطرب مساوي إلى عناصر المصفوفة $H^{(1)}$ والموضوع تحت شكل قطري diaganle

$$\langle i, k\, | H^{(1)} | i, k' \rangle = E^{(1)}_{ik}\, S_{kk'} \qquad (١٧ - ٦)$$

لنطبق هذه النظرية على المستوي $E_J^{(o)}$ ذو رتبة التوالد $(2J + 1)$ حيث تم الدراسة ضمن التمثيل $\{J^2, J_z\}$ بواسطة $E_J^{(o)}, Jm_J>$ التصحيح من المرتبة الأولى إذاً :

$$\Delta E = E^{(1)} = E^{(1)}_{Jm_J}$$

لنبحث عن عناصر المصفوفة $W_{m_J m_J'}$:

$$W_{m_J m_J'} = < E_J^{o}, J, m_J | W | E_J^{o}, J, m_J' >$$

شرط تطبيق نظرية الإضطراب يتطلب أن يكون :

$$\frac{W_{m_J m_J'}}{E^{o}_J - E^{o}_{J'}} << 1$$

$E^{o}_{J'}$ قيمة الطاقة المطابقة لأي حالة من حالات الذرة غير E^{o}_J .

إن المؤثر W معطى بالعلاقة (٦ — ١٦)

$$W = \beta (L_z + 2 S_z) B .$$

٦ — ٤ — ٢ — نظرية Wigner — Echart :

٦ — ٤ — ٢ — تمثيل المؤثرات السلمية والشعاعية — وجود عامل لانده g :

Representthe des operateurs scalaire et vectorieles - et' existance du facteur de Landè g

١ً — سنحدد الخواص المهمة . المستخدمة في عناصر المصفوفـــة لمؤثرات سلمية أو شعاعية وسنوضع أنفسنا في التمثيل $[J^2, J_z]$ شعاع القاعدة $|Jm>$. والتبادل $[A, B]$ سيكون :

$$[A, B] = \frac{AB - BA}{i}$$

٦ — ٤ — ٢ — ١ عناصر المصفوفة لمؤثر سلمي A - A

elements des matrice d'un opreateur scalaire

بالتعريف إن المؤثر السلمي A هو غير متغير invariant تحت تأثير الدوران .

ليكن المؤثر R هو مؤثر الدوران. المنظومة السابقة الموصوفة في القاعدة $|a>$ يكون موصوف بعد الدوران في القاعدة $|a'>$ ، عدم التغير invariance بالدوران يكتب :

$$|a'> = R|a> \quad \text{مع} \quad <a|A|a> = a'|A'a'>$$

سنكتب هذه العلاقة :

$$<a|A|a> = <a|R^{-1} A R|a>$$

نستنتج :

$$A = R^{-1}AR \quad \text{أو} \quad RA = AR \qquad (٦ - ١٨)$$

لنأخذ لـ R الدوران اللامنتهي حول محور معرف بشعاع الواحدة u وبالزاوية $\delta\omega$ R سيكون إذاً (انظر محاضرات ميكانيك الكم) .

$$R = 1 - i(J\,u)\,\delta\omega \qquad (٦ - ١٩)$$

تصبح العلاقة (٥ — ١٨) :

$$A\,J = J\,A \qquad (٦ - ٢٠)$$

المؤثر السلمي يتبادل مع مؤثر العزم الزاوي وبصورة خاصة .

$$A\,J_z = J_z\,A \qquad (٦ - ٢١)$$

والذي يكتب تحت شكل مصفوفي :

$$<Jm'|AJ_z|Jm> = <Jm'|J_z A|Jm> .$$

لنعبر عن عناصر المصفوفة باستخدام قواعد جداء المصفوفات .

$$\sum_{J''m''} <Jm'|A|J''m''> <J''m''|J_z|Jm> =$$

$$\sum_{J''m''} <J'm'|J_x|J''m''> <J''m''|A|Jm>$$

بما أن المصفوفة J_z هي مصفوفة قطرية فإن :

$$<J''m''|J_z|Jm> = m\,\delta_{m''m}\,\delta_{J''J}$$

وبالتالي فإن :

$$<J'm'|A|Jm>(m'-m) = 0$$

عناصر مصفوفة A تساوي الصفر إذا كان $m' \neq m$.

لنعتبر المؤثر : $J_+ = J_x + iJ_y$ العلاقة (3) يؤدي إلى :

$$A J_+ = J_+ A$$

والتي يمكننا أن نكتبها تحت شكل مصفوفي :

$$<J,m+1|AJ_+|Jm> = <J,m+1|J_+A|Jm>$$

حسب علاقات ميكانيك الكم لـ I فإن :

$$<J,m+1|A|J,m+1> = <Jm|A|Jm>$$

كل العناصر القطرية لمصفوفة A تكون متساوية وبالتالي مستقلة عن m .

باختصار فـإن مصفوفة المؤثر A السلمي هي قطرية ، كل عناصرها متساوي مصفوفة كروية) .

٦ — ٤ — ٢ — ٢ — عناصر مصفوفة مؤثر شعاعي :

eleménts de matrice d'un oprateur – A Vectoriel

a) — ليكن A شعاع ذو مركبات A_x, A_y, A_z ، بتطبيق دوران ذو زاوية $\delta\omega$ حول اتجاه شعاع الواحدة u نحصل على شعاع :

$$A' = A + \delta\omega\,(U \times A) \qquad (٥ - ٢٢)$$

إذا رمزنا لعناصر مصفوفة المؤثر A قبـل الدوران $<a|A|a>$ وبعد الدوران $<a'|A|a'>$ فإن العلاقة (5) تكتب على الشكل :

$$\langle a'|A|a'\rangle = \langle a|A|a\rangle + \delta\omega \, . \, U \times \langle a|A|a\rangle$$

حيث نستنتج :

$$R^{-1} AR = A + \delta\omega \, (u \wedge A) \qquad (٦ — ٢٣)$$

في حالة الدوران اللامنتهي المعرف بـ (٦ — ١٩) فإن الحد الأول من (٦ — ٢٣) يكتب :

$$R^{-1} AR = (1 + ju\,\delta\omega) \, A \, (1 - ju\,\delta\omega) = A - i \, \delta\omega \, [A \, (Ju) - (Ju) \, A]$$

بعد التبسيط :

$$[A \, , J \, . \, u] = u \times A \qquad (٦ — ٢٤)$$

يمكننا أن نوجد بعض علاقات التبادل من العلاقة (٦ — ٢٤) كما في :

$$[A_z \, , Ju] = u_z \, A_y - u_y \, A_x \qquad (٦ — ٢٥)$$

هذه العلاقة يجب أن تتحقق مهما كان شعاع الواحدة u ونوجد منها :

$$[A_z \, , J_z] = 0 \qquad (9\,a) \qquad (٦ — ٢٦ — a)$$

$$[A_y \, , J_x] = A_z \qquad (9\,b) \qquad (b \qquad)$$

$$[A_z \, , J_y] = - A_x \qquad (9\,c) \qquad (c \qquad)$$

نحصل على علاقات تبادل مشابهة مع A_x و A_y .

b) — نكتب العلاقة (٦ — ٢٦ — a) $A_z J_z - J_z A_z = 0$ تحت شكل مصفوفة .

$$\langle Jm'|A_z J_z|Jm\rangle = \langle Jm'|J_z A_z|Jm\rangle \qquad (٦ — ٢٧)$$

بعد أن نقيم جداء المصفوفات مع الأخذ بعين الإعتبار لقيم عناصر المصفوفة لـ J_z فإن العلاقة (٦ — ٢٧) تكتب :

$$\langle Jm'|A_z|Jm\rangle \, (m' - m) = 0$$

المصفوفة A_z قطرية إذاً .

c) – لنعتبر المؤثر الشعاعي $A_+ = A_x + i\, A_y$ حسب العلاقة (٦ – ٢٤) نجـد بدون صعوبة :

$$[A_+ , J_z]) = [A_x + i\, A_y , J_z] = -A_y + i\, A_x = -i\, A_+$$

أي :

$$A_+ J_z - J_z A_+ = -A_+ \qquad (٥ - ٢٨)$$

بعد أن نقوم بعمل جداء المصفوفات مع الأخذ بعين الإعتبار لقيم عناصر مصفوفة J_z نحصل :

$$<Jm'|A^+|J_m> (m - m' + 1) = 0$$

العناصر الغير معدومة هي عندما : $m' = m + 1$

d) – بدءً من العلاقة (٦ – ٢٤) يمكننا حساب $[A_+ , J_+]$.

$$[A_+ , J_+] = [A_x + i\, A_y , J_x + i\, J_y] = -A_z + A_z = 0$$

لكن (٦ – ٢٩) :

$$A_+ J_+ = J_+ A_+$$

حسب الخواص المبرهنة في الفقرة c على عناصر المصفوفة A_+ وعلى قيم عناصر مصفوفة J_+ فالعلاقة (٦ – ٢٩) تكتب :

$$<J , m + 2|A_+|J , m + 1> <J,m + 1|J_+|J , m> =$$
$$<J , m + 2|J_+|J , m+1> <J, m + 1|A_+|J,m>$$

و :

$$\frac{<J,m + 2|A_+|J , m + 1>}{<J,m + 1|A_+|J , m>} = \frac{<J , m + 2|J_+|J , m + 1>}{<J , m + 1|J_+|J , m>}$$

(٦ – ٣٠)

المساواة (٦ — ٣٠) غير ممكنـــة إلا إذا كانت عناصر مصفوفة A_+ و J_+ متناسبة مع بعضها البعض ، ثابت التناسب إذاً :

$$<J, m+1|A_+|J, m> = a <J, m+1|J_+|Jm> \qquad (٦ - ٣١)$$

e) — من العلاقة (٦ — ٢٤) يمكننا أن نكتب أيضاً :

$$[A_z, J_+] = -i A_+$$

$$A_z J_+ - J_+ A_z = A_+$$

هذا يؤدي باستخدام (٦ — ٣١) إلى العلاقة :

$$<J, m+1|A_z|J, m+1> <J, m+1|J_+|J, m> -$$

$$<J. m+1|J_+| J, m> <J, m |A_z|Jm> =$$

$$a<J, m+1 |J_+|J, m>$$

تبسط هذه العلاقة :

$$<J, m+1|A_z|J, m+1> - <J, m|A_z|J, m> = a \qquad (٦ - ٣٢)$$

العلاقـــة (٦ — ٣٢) لايمكــن أن تتحقـــق إلا إذا كانت عناصر المصفوفة $<Jm|A_z|Jm>$ من الشكل التالي حسب b هو سلمي :

$$<Jm|A_z|Jm> = am + b$$

لنبين أن b معدوم . لذلك نوجد أثر A_z :

$$\text{Tr } A_z = \sum_{m=-J}^{m=+J} <Jm|A_z|Jm> = \sum_{-J}^{+J} (am+b) = (2J+1) . b.$$

لكن حسب (٦ — ٢٤) يمكننا أن نكتب :

$$A_z = [A_x, J_y] = \frac{1}{i} (A_x J_y - J_y A_x)$$

وكما ينتج من الخواص العامة لاثر الجداء :

$$Tr\ A.B = Tr\ B\ .\ A$$

أي : $Tr\ A_z = 0$ وبالتالي فإن $b = 0$.

سيكون الدينا إذاً :

$$< Jm\ |A_z|\ Jm > = am$$

يمكننا أن نكتب :

$$< Jm|A_z|Jm > = a < Jm\ |J_z|Jm > \qquad (٦ - ٣٣)$$

بالنتيجة في تمثيل $\{J^2 , J_z\}$ وفي الفراغ الجزئي الموافق إلى قيمة J معطية حيث أشعة القاعدة ممثلة بـ $< Jm|$ عناصر مصفوفة مركبات المؤثرات الشعاعية تكون متناسبة معامل التناسب نفسه للمركبات المختلفة أي :

$$< J'm'|A|Jm > = a\ J'm'|J|Jm > \qquad (٦ - ٣)$$

مبرهنة Wigner – Eckart :

يمكننا تعميم الخواص السابقة على حالة مؤثرات تنسورية غير قابلة للإختزال . في تمثيل مثالي (J^2, J_z) حيث أشعة القاعدة ممثلة بـ $< \tau, J , m|$. عنصر المصفوفة $< Jm\ |T_q^k|\ J'm' >$ للمركبة q^{em} حيث المؤثر التنسوري الغير قابل للإختزال من المرتبة K^q معطي لـ T^k يكون مساوي لجداء معاملات clebsch - Gordan $< J'km'q|Jm >$ بكمية مستقلة عن m و m' و q .

$$< \tau Jm|T_q^k|\ \tau'J'm' > = < \tau J\ \|\ T^k\ \|\ \tau'J' > < J'km'q|Jm >$$

الكمية $< \tau J\ \|\ T^k\ \|\ \tau'J' >$ ستكون عنصر المصفوفة المختزلــة للمؤثر التنسوري . العامل $1 / \sqrt{2J + 1}$ المدخل من قبل Messiah حــذف بواسطة اختيار لتنظيم مختلف . المؤثرات الشعاعية هي مؤثرات تنسورية غير قابلة للإختزال من المرتبة $k = 1$ ، المركبات q (الدليل q يمكن أن نأخذ $+ 1 , 0 , 1 -$) هي مركبات مثالية للمؤثرات الشعاعية أي بتسمية A مؤثر شعاعي :

$$A_{-1} = \frac{-1}{\sqrt{2}}(A_x + iA_y) \quad : \quad A_0 = A_z \quad ; \quad A_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_x - i\,A_y)$$

والقارىء يجد بسهولة أن العلاقة (٦ — ٣٤) ضمن شروط التطبيق الكمية المستقلة لـ q, m', m هي ثابتة .

تطبيق : لنكتب نظرية W . E للمركبات J_q, A_q للمؤثر الشعاعي J, A .

$$<\tau Jm|A_q|\tau' J' m'> = <\tau J \| A \| \tau' J'> \; <\tau' m' q \; Jm>$$

$$<\tau Jm|J_q|\tau' J' m'> = <\tau J \| J \| \tau' J> \; <\tau' m' q \; Jm>$$

عنصر المصفوفة المختزلة لـ J معدوم عندما $J \neq J'$ عند فرق العنصر للمصفوفة المختزلة لـ A ، في حالة $J = J'$ نقارن عناصر المصفوفة لـ A و J باستنتاج العلاقات السابقة :

$$<\tau Jm|A_q|\tau' J' m'> = \frac{<\tau J \| A \| \tau' J>}{<\tau J \| J \| \tau' J>} \; <\tau Jm|J_q|\tau Jm'> \qquad (٣٥-٦)$$

عناصر المصفوفة المختزلة $<\tau J \| A \| \tau' J>$ هو سلمي بالطبع مستقل عن m ويمكننا أن نكتب بأنه متناسب مع مختلف عناصر مصفوفة المؤثر السلمي JA المتساويـــة فيما بينها من أجل $m = m'$ ومساوية للصفر من أجل $m \neq m'$ ليكن :

$$<\tau J \| A \| \tau J> = c \; <\tau Jm|JA|\tau Jm> \qquad (٣٦ - ٦)$$

المعامل c مستقل عن A .

لتعيين c نطبق نظرية W . E على عنصر المصفوفة الخاصة $<\tau JJ|J_z|\tau JJ>$ التي تأخذ J

$$J = <\tau JJ|J_z|\tau JJ> = <\tau JJ \| J \| \tau J> <J1J0|JJ>$$

آخذين بعين الإعتبار لمعامل Clebsch — Gardan :

$$<J1J0|JJ> = \sqrt{\frac{J}{J+1}}$$

$$<\tau J \| J \| \tau J> = \sqrt{J(J+1)} \qquad (٣٧ - ٦)$$

نطبق الآن العلاقة (٦ — ٣٦) في حـالة $J = A$ عناصر مصفوفة J^2 مساوية لـ $J(J+1)$ نوجد قيمة c

$$c = \frac{1}{\sqrt{J(J+1)}} \qquad (٦—٣٨)$$

باستبدال عنصر المصفوفة المختزلة لـ J في العلاقة (٦ — ٣٥) بقيمتها (٦—٣٧) وعنصر المصفوفة المختزلة لـ A بقيمتها المختزلة (٦ — ٣٦) مع أخذ قيمة c نحصل :

$$<\tau Jm|A_q|\tau Jm'> = \frac{<\tau Jm|J.A|\tau Jm>}{J(J+1)} <Jm|J_q|Jm'> \qquad (٦—٣٩)$$

هذه العلاقة تعطي عامل التناسب a للعلاقة (٦ — ٣٤) كتابع للمؤثر السلمي JA .

٦ — ٤ — ٢ — ٢ — وجود عامل لانده g :

La existanee du facteur de Landé g

بإختصار فإنه لإيجاد عناصر المصفوفة $W_{mJm'J}$ سنستخدم الخواص التالية :

a) — ضمن التمثيل $\{J^2, J_z\}$ ، ضمن فراغ جزئي مطابق للطاقة E_J^o وعند قيمة معطية لـ J فإن عناصر المصفوفة لمركبات المؤثرات تكون متناسبة مع بعضها البعض . عامل التناسب هو نفسه لمختلف المركبات B , A مؤثران . A_q مركبات حيث $q = 1, 0, +1$.

$$A_0 = A_z \quad , \quad A_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_x - iA_y) \quad , \quad A_{+1} = \frac{-1}{\sqrt{2}}(A_x + iA_y)$$

إذاً :

$$<E_J^o J m_J|A_q|E_J^o Jm J'> = a <E_J^o Jm_J|B_q|E_J^o Jm_J'> \qquad (٦ — ٤٠)$$

a ثابت التناسب مستقل عن q, m_J', m_J .

b) — في داخل الفراغ الجزئي E_J^o عناصر المصفوفة للمركبة A_q مرتبطة بعناصر المصفوفة للمركبة J_q بالعلاقة :

$$< E_J^{\circ}\ Jm\ |A_q|\ E_J^{\circ}\ Jm'_J > \ = \ \frac{< E_J^{\circ} Jm_J | JA | E_J^{\circ} Jm'_J >}{J(J+1)} \ < E_J^{\circ} Jm_J | I_q |\ E_J^{\circ}\ Jm'_J >$$

(٤١ – ٦)

أو :

$$< E^{\circ}_J\ Jm_J | A_q | E_J^{\circ}\ Jm'_J > \ = \frac{< J\ A >}{J(J+1)} < E_J^{\circ}\ Jm_J | J_q | E_J^{\circ}\ Jm'_J >$$

حيث :

$\frac{< J\ A >}{J(J+1)}$ هو عامل التناسب وبالتالي فان نظـــرية (Wigner – Eckart) هي نتائج الخاصتين a , b في حالتنا :

إن المؤثر $Aq = L_z + 2\,S_z$, $J_q = J_z$ أي :

$$< E_J^{\circ}\ Jm_J | L_z + 2\,S_z | E_J^{\circ}\ Jm'_J > \ = g\ < E_J^{\circ}\ Jm_J | J_z | E_J^{\circ}\ Jm'_J >$$

$$= g\ m_J\ \delta_{mJ\ mJ'} \qquad (٤٢ – ٦)$$

معامل التناسب g يدعى بعامل لانده facteur de landée .

٦ – ٤ – ٣ – حساب عامل لانده Calcule du facteur de landé :

لدينـــا :

$$L + 2S = g\,J$$

لإيجاد g نأخذ المؤثر :

$$J\,(L + 2\,S) = J\,(J + S) = J^2 + J\,.\,S$$

لكن :

$$L = J - S \ \Rightarrow \ L^2 = J^2 + S^2 - 2\,J\,S$$

$$J\,.\,S = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2} \qquad (٤٣–٦)$$

إذاً :

$$J(L + 2S) = J^2 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2}$$

ضمن التمثيل $< L^2, SJm|$ إن القيمة المتوسطة لـ $J(L + 2S)$ حسب العلاقة (٢—٤٣) هي :

$$< J(L + S2) > = J(J + 1) + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2}$$

(٦ — ٤٤)

لكن حسب الخاصتين a و b لدينا :

$$< E_J^o\, Jm_J\, |L_z + 2S_z|\, E_J^o\, Jm_J' > = \frac{< J(L + 2S) >}{J(J + 1)} < E_J^o\, Jm_J|J_z|E_J^o\, Jm_J' >$$

وحسب العلاقة (٦ — ٤٢) :

$$g < E_J^o\, Jm_J|J_z|E_J^o\, Jm'_J > = \frac{< J(L + 2S) >}{J(J + 1)} < E_J^o\, Jm_J|J_z|E_J^o\, Jm'_J >$$

(٦ — ٤٥)

بمطابقة (٦ — ٤٤) و (٦ — ٤٥) نجد قيمة g .

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \qquad (٦—٤٦)$$

$$g = 3/2 + \frac{S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

٦ — ٤ — ٤ — مخطط زيمان في حقل ضعيف :

Le diagramme Zeeman en champ faible

إن عناصر المصفوفة $W_{mJmJ'}$ كما رأينا تساوي :

$$W_{mJmJ'} = g\, \beta\, m_J\, \delta_{m_J m'_J} \qquad (٦ — ٤٧)$$

وبالتالي فإن التصحيح من المرتبة الأولى سيكون :

$$E^{(1)} = \Delta E = g\ \beta\ B\ m_J \qquad (٤٨ - ٦)$$

mJ تأخذ 2 J + 1 قيمة :

$$m_J = -J, -J+1, \ldots, +J$$

إن وجود الحقل المغناطيسي يرفـع التوالد ويظهر 2 J + 1 مستوي جزئي هذه المستويات الجزئية تكون متساوية الأبعاد عن بعضها البعض ، والمسافة بـين مستويين متعاقبين هي g β B .

الشكل (٦ — ١ a) يبين الخطوات المتعاقبة للتقاريب بغياب الحقل من أجل (L = 1 , S = 1) والشكل (٦ — ١ — ب) يمثل مخطط زيمان للمستويات $3\,p_0$ ، $3\,p_1$ و $3\,p_2$.

٦ — ٤ — ٥ — مفعول زيمان الموصوف بالنموذج الشعاعي :

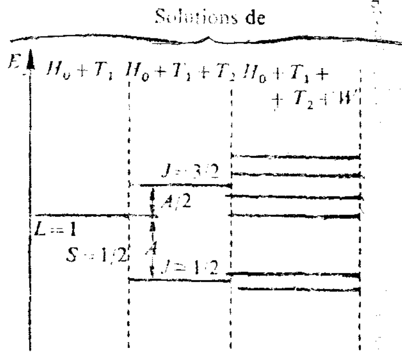
عند تطبيق حقل مغناطيسي B سيكون هناك إرتباط بين B و L وكذلك بين B و S في غياب الإرتباط L و S فإن L و S سيدوران بصورة مستقلة عن B لكن كنتيجة لهذا الإرتباط ، في الحالة العامة فإن الحركة ستكون معقدة جداً . في المرحلة الأولى حالة حقل مغناطيسي ضعيف . حيث طاقة الإرتباط بين L و S أكبر من طاقة الإرتباط لـ B مع L ومع S وهذا يجعلنا نقبل :

a) — إن وجود الحقل المغناطيسي لايجعل الإرتباط L — S مضطرباً، والصورة المشكلة من الأشعة S , L , J لاتشوه .

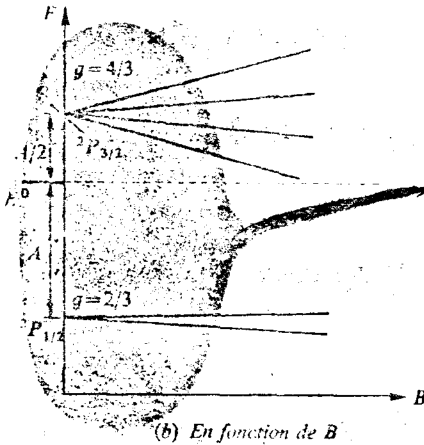
b) — والتأثير المتبادل مع الحقل سيترجم بدوران مخروطي للأشعة S , L , J حول الحقل B كما في الشكل (٦ ـ ٣) و (٦ ـ ٤) .

— إن العزم المغناطيسي المداري هو شعاع مشترك خطي مع العزم الحركي L .

$$\vec{\mu}_L = -\beta\ L$$



(a) Pour une valeur donnée de B

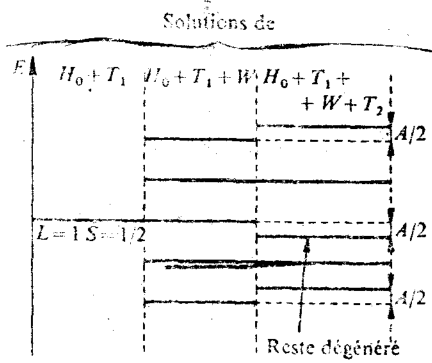


(b) En fonction de B

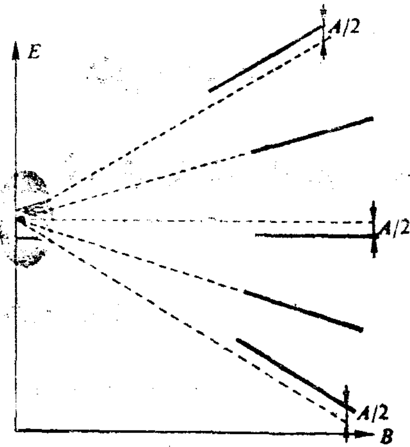
Figure 6. Cas des champs faibles.

(effet Zeeman)

وشكل (٦ ــ ٢)



(a) Pour une valeur donnée de B



(b) En fonction de B

Figure 7. Cas des champs forts.

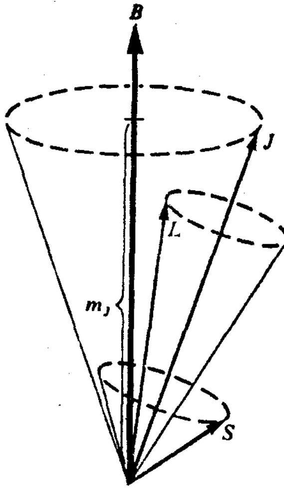
(effet Paschen-Back)

شكل (٦ ــ ١)

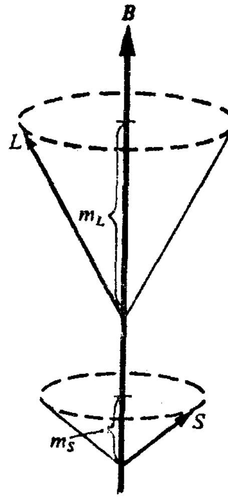
ــ العزم المغناطيسي السبيني هو شعاع مشترك خطي مع العزم الحركي S .

$$\vec{\mu}_S = -2\beta S$$

محصلة العزم المغناطيسي هي : $\vec{\mu} = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L$ لم تعد شعاع مشترك خطي مع العزم الكلي J ، والشعاع μ سيدور حول J بسرعة دوران L و S حول J هذه السرعة هي أكبر بكثير من سرعة الدوران J حول B .



شكل (٦ — ٣)



شكل (٦ — ٤)

إن الزاوية الكائنة بين $\vec{\mu}$ و B تتغير بثبات لكن قيمتها المتوسطة تبقى مساوية للزاوية (J , B) .

إن طاقة التأثير المتبادل بين $\vec{\mu}$ و B مساوية إلى :

$$\Delta E = - <\mu_J> B \qquad (٦ - ٤٩)$$

$<\mu_J>$ هو شعاع مسقط μ على اتجاه الشعاع J .

إذا كان u هو شعاع الواحدة حسب J فإن :

$$<\mu_J> = (\text{مسقط } \mu_S \text{ على الشعاع } J + \text{مسقط } \mu_L \text{ على } J) \,.\, u$$

$$<\mu_J> = -(\beta \frac{1}{|J|} L . J + 2 \beta \frac{1}{|J|} S . J) u = -\beta \frac{J}{J^2} (L.J + 2 \quad .J)$$

لكن :

$$S = J - L \Rightarrow |S|^2 = J^2 + L^2 - 2 J L \Rightarrow L . J = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2}$$

$$L = J - S \Rightarrow |L|^2 = J^2 + S^2 - 2\,J\,.\,S \Rightarrow S\,.\,J = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2}$$

بالتعويض نجد :

$$<\mu_J> \;=\; -\,\beta\,J\left[\frac{3\,J^2 + S^2 - L^2}{2\,J^2}\right]$$

أخيراً نوجد قيمة الطاقة ΔE لعلاقة (٦ — ٤٩) :

$$\Delta E = -(-\,\beta\,J)\,.\,B = +\,g\,\beta\,B\,J_z = g\,\beta\,m_J\,B \qquad (٦ - ٥٠)$$

مع :

$$g = 1 + \frac{J\,(J+1) + S\,(S+1) - L\,(L+1)}{2\,J\,(J+1)}$$

وهي نفس النتيجة كما درست في الحالة الكوانتية .

٦ — ٥ — مفعول باشن باك في حقل قوي — حالة حقول متوسطة :

Effect pashen - Bachen champ fort . cas des champs intermediaires

كما في الحالة السابقة فإن الدراسة ستكون فقط في حالة الإرتباط $L - S$. إن شروط الحقل القوي محققة عندما يكون الفصل بين المستويات الناتجة عن تطبيق الحقل أكبر من فصل السويات المتعلقة بالارتباط سبين — مدار . أي :

$$T_1 > W > T_2$$

لم يعد صالحاً شروط تطبيق نظرية الإضطراب المستخدمة في الفقرة السابقة والحساب سيكون على خطوتين كما هو في الشكل (2 a) و (2 b) .

٦ — ٥ — ١ — الخطوة الأولى : إهمال الارتباط سبين — مدار :

في هذه الخطوة نهمل الإرتباط سبين — مــدار أي نطبق نظرية الإضطراب W على الهاملتونيان

$$H = H_0 + T_1$$

أي أن المستوي E^o مطابق لقيم محددة للعزوم L و S والمطابق لتوالد $(2L+1)(2S+1)$ سنستخدم كقاعدة تمثل $<E^o, L\ SM_L, M_S|$,$W_{kk'}$ عناصر المصفوفة الإضطراب W و k ، يمكن أن يأخذ $(2L+1)(2S+1)$ قيمة .

نلاحظ أن S_z, L_z تكون تحت شكل قطــري في التمثيل $|E^o\ LS\ M_L M_S>$ عناصر المصفوفة تكون :

$$<E^o\ LS\ M_L\ M_S|L_z|\ E^o\ LS\ M'_L\ M'_S> = M_L\ \delta_{M_L\ M_L'}$$

$$<E^o\ LS\ M_L\ M_S\ |S_z|\ E^o.\ L.\ S\ M'_L\ M'_S> = M_S\ \delta_{M_S\ M_S'}$$

وبالتالي فإن :

$$W_{kk'} = <E^o\ LSM_L M_S|\beta\ (L_z + 2\ S_z)|\ E^o\ L\ SM'_L\ M'_S> = \beta\ (M_L\ M_S)\ \delta_{kk'}$$

المصفوفة $W_{kk'}$ هي قطرية .

الجدول التالي يعطي قيم $M_L + 2M_S$ كتابع لـ K من أجل الحالة $L = 1$ و $S = 1$ نختار قيم k المتزايدة مع قيم $(M_L + 2M_S)$ المتزايد (عملية اختيارية) .

k	m_S	m_L	$2\ m_S + m_L$	$Am_L\ m_S$	$m_L + m_S$
1	− 1	− 1	− 3	A	− 2
2	− 1	0	− 2	0	− 1
3	− 1	+ 1	− 1	− A	0
4	0	− 1	− 1	0	− 1
5	0	0	0	0	0
6	0	+ 1	+ 1	0	+ 1
7	+ 1	− 1	+ 1	− A	0
8	+ 1	0	+ 2	0	+ 1
9	+ 1	+ 1	+ 3	A	+ 2

تابعة للفقرة التالية

تصحيحات الطاقة ذات المرتبة الأولى مساوية إلى :

$$E^{(1)} = \Delta E = W_{kk'} = \alpha\ B\ (M_L + 2\ M_S)$$

الخطوة الثانية :

نطبق الآن الإضطراب الذي يترجم T_2 حيث :

$$T_2 = \sum_i a_i l_i S_i$$

في حالة الإرتباط $L - S$ نبرهن بتطبيق نظرية (Wigner - Eckart) (ميكانيك الكم Messiah) فإن الحد T_2 يمكن أن يوضع على الشكل :

$$T_2 = A\, L . S$$

لنأخذ الحالة الأكثر بساطة حيث المستويات المراد تطبيق T_2 عليها غير متوالدة . وقيمة التصحيح مساوية إلى القيمة المتوسطة لـ T_2 :

$$T_2 = A\,(L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z)$$

$$T_2 = A \left[\left(\frac{L_+ + L_-}{2} \right) \left(\frac{S_+ - S_-}{2} \right) + \left(\frac{L_+ - L_-}{2} \right) \left(\frac{S_+ - S_-}{2} \right) + L_z S_z \right.$$

$$= A \left[L_z S_z + \tfrac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) \right]$$

مع الأخذ بعين الإعتبار أن :

$$L_+ = L_x + i L_y \quad . \quad S_+ = S_x + i S_y$$

$$L_- = L_- - i L_y \quad , \quad S_- = S_x - i S_y$$

القيمة المتوسطة للحدين (1) و (3) معدومة وبالتالي فإن :

$$< T_2 > \; = A\, M_L \,.\, M_S$$

أخيراً فإن الفرق الطاقة ΔE المعرف لمختلف السويات الجزئية في حقل مغناطيسي قوي يساوي إلى :

$$\Delta E = \beta\, B\, (M_L + 2\, M_S) + A\, M_L\, M_S \qquad (٥١ - ٦)$$

الشكل (٦ - ٢) يعطي مخطط سويات الطاقة في حقل قوي للحالة الكوانتية $L = 1$ و $S = 1$.

٦ ـ ٥ ـ ٣ : استخدام النموذج الشعاعي :

طاقة الإرتباط بين العزوم المغناطيسية والحقل B أكبر بكثير من طاقة الإرتباط للعزوم المغناطيسية مع بعضها البعض في الشكل (٦ ـ ٤) نقبل :

ـ الشعاع L مرتبط فقط مع الحقل المغناطيسي B ويدور حول اتجاه الحقل بسرعة ω_L

ـ الشكل S مرتبط فقط مع B ويدور حول اتجاه B وبسرعة زاوية ω_S .

$\omega_L \neq \omega_S$ سيتغير اتجاه ومحصلة J بثبات وبالتالي لن يتمكن من استخدام J ، M_J سنستخدم كشرط للكنتمة .

ـ مسقط L على B يأخذ قيم صحيحة M_L حيث $-L \leqslant M_L \leqslant L$

ـ مسقط S على B يأخذ القيم M_S

قيم الطاقة الواجب إضافتها إلى E^o هي :

ـ ΔE_{LB} طاقة ارتباط L مع الحقل B .

ـ ΔE_{SB} « « S « « B .

ـ ΔE_{LS} طاقة ارتباط L مع الحقل S .

$$\Delta E_{LB} = \frac{-q}{2\,m\ k}\, h\,.\,L\,.\,B = \beta\ B\,.\,M_L$$

$$\Delta E_{SB} = \frac{-q}{mk}\, h\,S\,.\,B = 2\,B\,\beta\,M_S$$

$$\Delta E_{LS} = A\ L\,.\,S\,.$$

لكن L و S يدوران بصورة مستقلة حول B . الزاوية (L , S) تتغير بصورة ثابتة . إن القيمة المتوسطة لهذه الزاوية :

$$\overline{\cos(L\,,S)} = \cos(L\,,B)\,.\,\cos(S\,,B)$$

أخيراً فإن :

$$\Delta E = \Delta E_{LB} + \Delta E_{SB} + \Delta E_{LS} = (M_L + 2\,M_S)\,\beta\,B + A\,M_L\,M_S$$

نفس النتيجة التي أوجدناها بطريقة ميكانيك الكم .

مسألـــة :

أوجد مخطط سويات الطاقة ضمن حقل ضعيف وقوي ذرات العناصر القلوية :

$$D_1 = n^2\,P_{1/2} \rightarrow n^2\,S_{1/2}$$

$$D_2 = n^2\,P_{3/2} \rightarrow n^2\,S_{1/2}$$

الطيف الملاحظ : ١ ـ مفعول زيمان الطبيعي :

لدينا : إذا كان انشطار الخط إلى ثلاث فقط .

$$\Delta E = (E'_o - E''_o) + h\,\bar{\nu}\,.\,\Delta M_J\,.$$

حيث $\nu_L = \dfrac{e\,B}{4\,\pi m\,c}$ ، تردد لارمور للدوران المخروطي .

١ ـ إذا كان : $\Delta M_J = 1$ فإن $\nu_1 = \nu_o + \nu_L$

$\Delta M_J = 0$ $\qquad \nu_2 = \nu_o$

$\Delta M_J = -1$ $\qquad \nu_3 = \nu_o - \nu_L$

إن الخطين ν_1 ، ν_3 تكون متساوية الأبعاد عن ν_2 .

$\Delta M_J = 0$ استقطاب للضوء مع الشعاع الكهربائي في مستوي موازي للحقل المغناطيسي يدعى بالخط π .

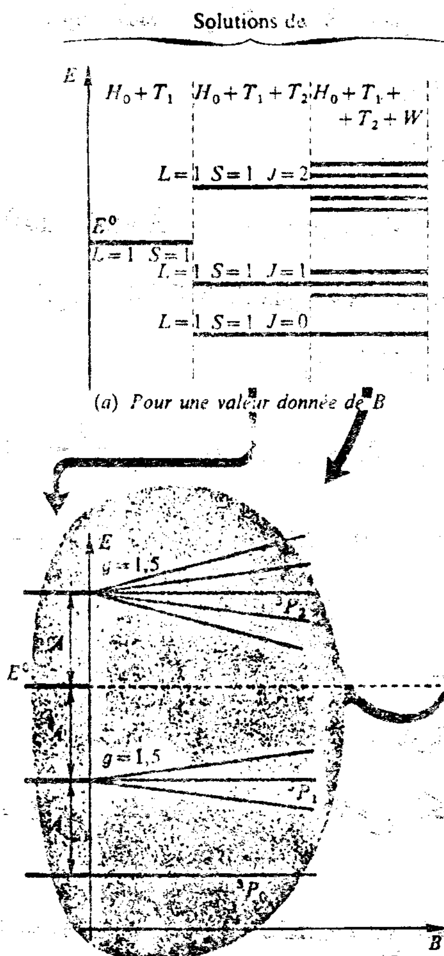
$\Delta M_J = \mp 1$ مستـــوي مستقطب مـــع شعاع الحقل الكهربائي معامـــد لشعاع الحقل المغناطيسي يدعى بالخط σ .

$\Delta M_J = -1$ يدعى بـ σ_- و $\Delta M_J = +1$ يدعى σ_+ .

٢ ـ مفعول زيمان الغير طبيعي :

إذا زاد انشطار الخط الواحد إلى أكثر من ثلاثلاث خطوط نتيجة تطبيق حقل

مغناطيسي فيدعى هذا المفعول بمفعول زيمان الغير طبيعي والشكلان (٦ — ٥) و (٦ — ٦) يعطيان مخطط سويات الطاقة عندما قطع ذرات العناصر القلوية في حقل مغناطيسي ضعيف وقوي .



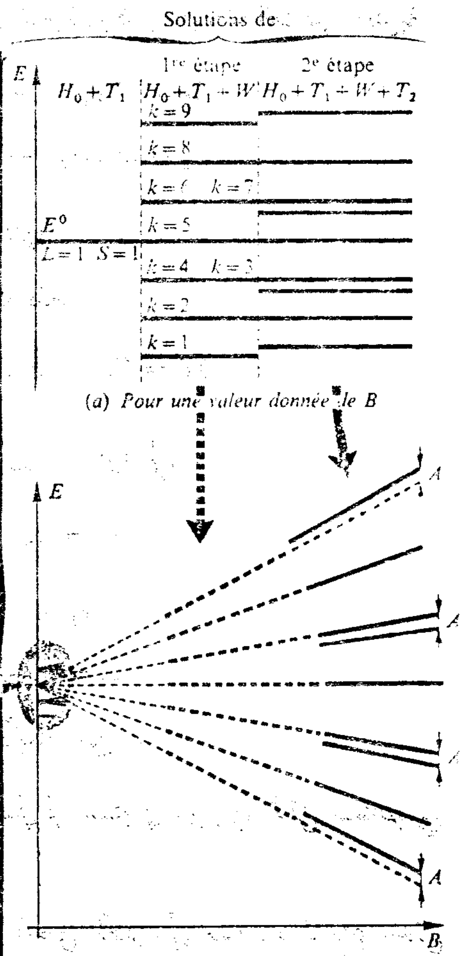
(a) Pour une valeur donnée de B

N.B. L'échelle des énergies est dilatée dans le cas des champs faibles.

(b) En fonction de B

Figure 1. Cas des champs faibles (effet Zeeman)

شكل (٦ — ٥)



(a) Pour une valeur donnée de B

(b) En fonction de B

Figure 2. Cas des champs forts (effet Paschen-Back).

شكل (٦ — ٦)

٦ — ٦ — مفعول زيمان وباشن باك لذرات ذات الكترونين :

في الإرتباط j — j وفي حقل ضعيف :

إن المؤثر W في الإرتباط j j سيكون بشكل نظهر فيه j_1 , j_2 .

$$W = (j_1 + j_2 + s_1 + s_2) . B$$

١ — نطبق مبرهنة (Wigner Eckart) على عناصر المصفوفة للمؤثر J_{1z} :

$$<JM_J|J_{1z}|Jm'_J> = a <Jm_J|J_z|Jm'_J$$

حيث :

$$a = \frac{<J_1 , J>}{J (J + 1)}$$

اكن :

$$j_2 = J - j_1 \Longrightarrow |J_2|^2 = |J|^2 + |J_1|^2 - 2 J j_1 \Longrightarrow j_1 J = \frac{J^2 + j_1^2 - j_2^2}{2}$$

$$<J , j> = \frac{J (J + 1) j_1 (j_1 + 1) - j_2 (j_2 + 1)}{2}$$

إذاً :

$$a = \frac{J (J + 1) + j_1 (j_1 + 1) - j_2 (j_2+1)}{2J (J+ 1)}$$

٢ — بتطبيق النظرية بشكل مشابه على j_{z_2} نجد :

$$<Jm_J |j_{z_2}|Jm_J'> = b <Jm_J |j_z| Jm'_J>$$

حيث :

$$b = \frac{J(J + 1) + j_2 (j_2 + 1) - j_1 (j_1 + 1)}{2 J (J + 1)}$$

٣ — لنوجد الآن عناصر المصفوفة للمؤثر $j_{z_1} + s_{1z}$. لنكتب :

$$\langle Jm_J \, | j_{z_1} + s_{z_1} | Jm_J' \rangle = g_1 \langle Jm_J | j_{z_1} | Jm_J' \rangle$$

حيث :

$$g_1 = \frac{\langle j_1 \, s_1 \rangle}{j_1(j_1+1)} = \frac{j_1(j_1+1) + s_1(s_1+1) - l_1(l_1+1)}{2 j_1(j_1+1)}$$

٤ — نفس الشيء بالنسبة للمؤثر : $j_{z_2} + s_{z_2}$

$$\langle Jm_J \, | j_{z_2} + s_{z_2} | Jm'_J \rangle = g_2 \langle Jm_J | j_{z_2} | Jm'_J$$

مع :

$$g_2 = \frac{j_2(j_2+1) + s_2(s_2+1) - l_2(l_2+1)}{2 j_2(j_2+1)}$$

انطلاقاً من المراحل الأربعة السابقة يمكننا أن نكتب :

$$\langle Jm_J | L_z + 2 S_z | Jm'_J \rangle = (a\, g_1 + b\, g_2) \langle Jm_J | J_z | Jm'_z \rangle$$

$$= g\, m_J$$

حيث : $g = a\, g_1 + b\, g_2$ وبالتالي فإن الطاقة ΔE .

$$\Delta E = W = \beta \ B \, . \, m_j$$

b في حالة حقل قوي : في الارتباط $j - j$.

بدون صعوبة نجد ΔE :

$$\Delta E = (g_1 m_{j_1} + g_2 m_{j_2}) \beta B + A' m_{j_1} m_{j_2}$$

مثال (١) :

أوجد القوة التحليلية لمجموعة (ضوئية) حتى يمكنها أن تحلل الخطوط الطيفية للخط الطيفي $\lambda = 12083$ A° لذرة Mg الموضوعة في حقل مغناطيسي B=1.5 Tesla علماً بأن الطول الموجي موافق للإنتقال $4^1D_2 \rightarrow 4^1F_3$.

الحـــل :

بصورة عامة يكون :

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{eB}{4\pi\, mc}(g'\, m_J' - g''\, m''_J)$$

بواحدات MKSA وحيث $\Delta m_J = 0\,,\mp 1$

ما عـدا الإنتقال $J = 0 \rightarrow J = 0$ مرفوض ، أما بواحـدات CgS فيكون $\frac{eH}{4\,\pi\, m\, c^2}$.

مثلاً للفردية $S = 0$ ، $J = L \Leftarrow$

$$g = 1 + \frac{J\,(J+1) + S\,(S+1) - L\,(L+1)}{2\,J\,(J+1)}$$

إذاً : $g = 1$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{eB}{4\,\pi\, m\, c}(m_J' - m_J'')$$

هناك ثلاثة خطوط ذات تواترات :

$$\bar{\nu}_o$$

$$\bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}$$

$$\bar{\nu}_o - \frac{e\,B}{4\pi\, mc}$$

$$\frac{e}{m} = 1.76 \times 10^{-11} \quad c/kg$$

$$\frac{e\,B}{4\pi\, mc} = \frac{1}{4\pi}\,\frac{1.5 \times 1.76 \times 10^{11}}{3 \times 10} = 70.03\ cm^{-1} = 0.7\ cm^{-1}$$

القدرة التحليلية اللازمة :

$$\frac{\Delta\,\nu}{\nu} = \frac{0.7 \times 12083}{3 \times 10^{8}} \Longrightarrow$$

$$R = \frac{3 \times 10^8}{0.7 \times 12083} = 11800$$

مسألة (٢) :

أوجد القدرة التحليلية $\nu / \Delta\nu$ لخطي الصوديوم عندما توضع ذرة في حقل مغناطيسي $B = 1.5$ Tesla علماً بأن الخطين موافقين للإنتقالين :

$$3\,^2P_{1/2} \rightarrow 3\,^2S_{1/2}$$

$$3\,^2P_{3/2} \rightarrow 3\,^2S_{1/2}$$

الحل :

لنحسب عامل لانده :

من أجل $^2S_{1/2}$

$$g = 1 + \frac{3/4 + 3/4}{2 \times 3/4} = 2$$

من أجل $^2P_{1/2}$

$$g = 1 + \frac{3/4 + 3/4 - 2}{2 \times 3/4} = 2/3$$

من أجل $^2P_{3/2}$

$$g = 1 + \frac{15/4 + 3/4 - 2}{2 \times 15/4} = 4/3$$

مخطط سويات الطاقة والإنتقالات الممكنة لكلا الخطين الشكل (٦ — ٧)

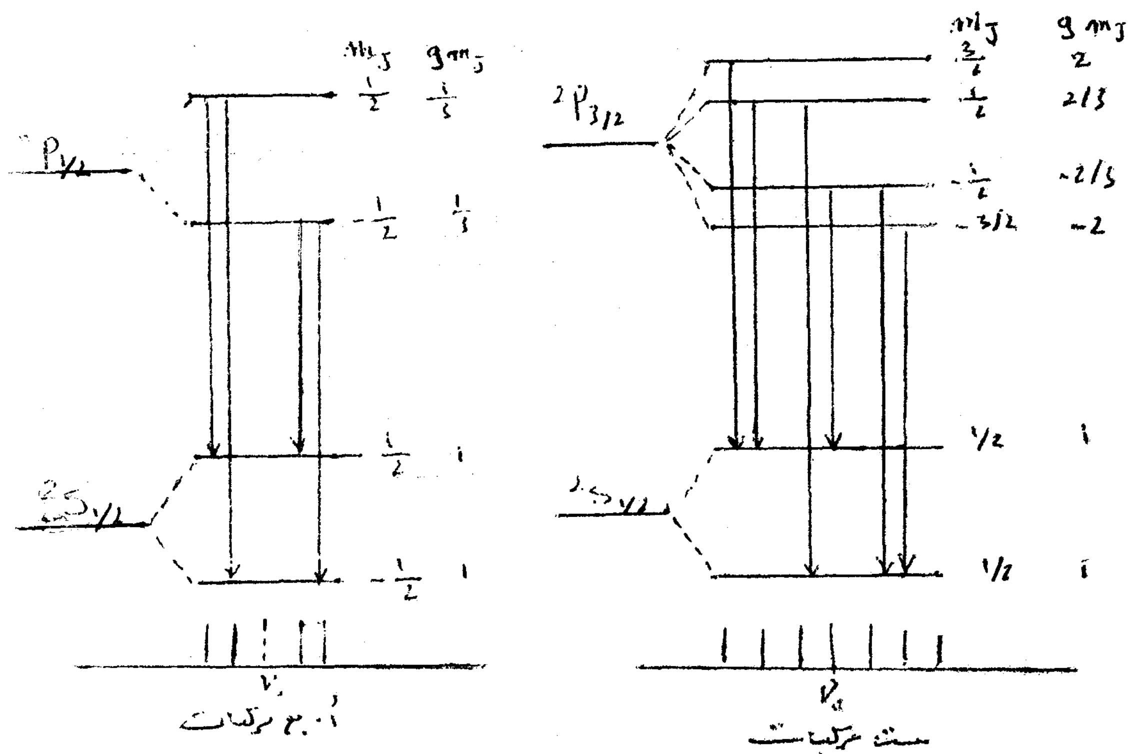
التواترات الناتجة للإنتقال $^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$:

$$\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_0 + \frac{e\,B}{4\pi\,mc}(-4/3)$$

$$\bar{\nu}_2 = \nu_0 + \qquad (-2/3)$$

$$\bar{\nu}_3 = \nu_0 + \qquad (2/3)$$

$$\bar{\nu}_4 = \nu_0 + \qquad (4/3)$$



شكل (٦ – ٧)

والتواترات الموافقة للإنتقال :

$$^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$$

$$\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_o + \frac{eB}{4\pi\, mc}(-5/2)$$

$$\bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_o + \qquad (-1)$$

$$\bar{\nu}_3 = \bar{\nu}_o + \qquad (-1/3)$$

$$\nu_4 = \bar{\nu}_o + \qquad (1/3)$$

$$\nu_5 = \nu_o + \qquad (5/3)$$

$$\nu_6 = \nu_o + \qquad (1)$$

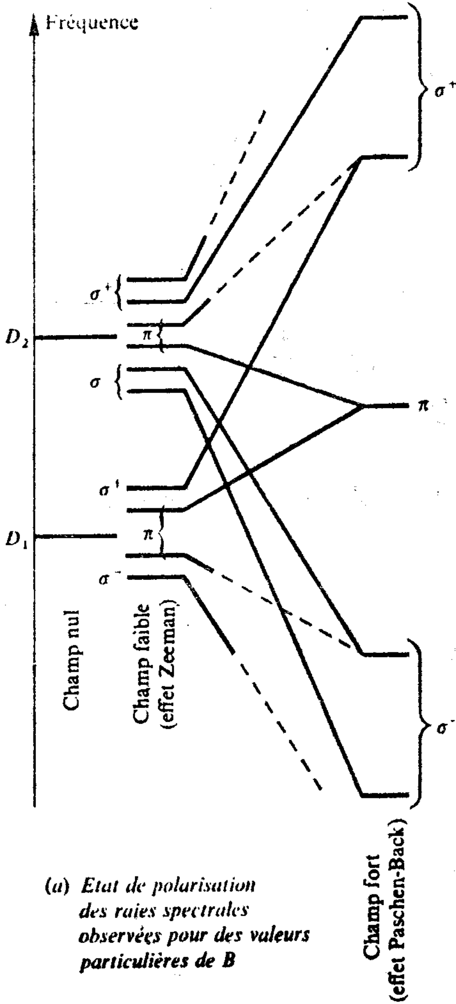
فالمقدار :

$$2/3 \frac{eB}{4\pi mc} = 2/3 \times 0.7 = 0.47 \text{ cm}^{-1}$$

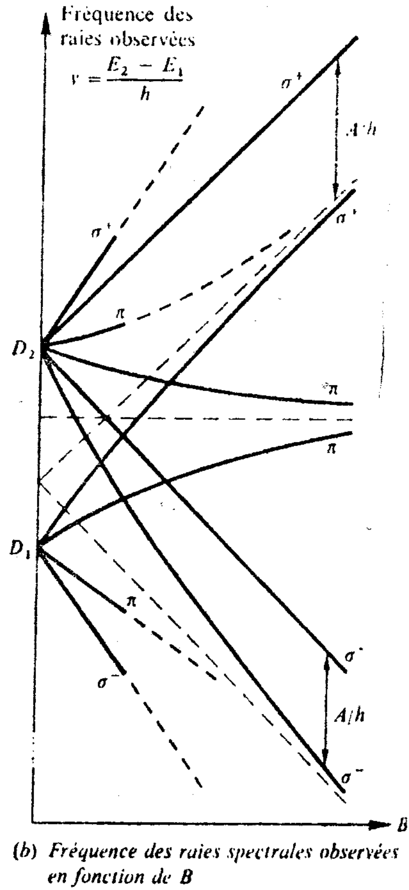
القدرة التحليلية :

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{0.47 \times 5890}{10^8} \Rightarrow R = \frac{10^8}{0.47 \times 5890} \approx \frac{10^8}{2900}$$

$$R = 34500$$



(*a*) *Etat de polarisation des raies spectrales observées pour des valeurs particulières de B*



(*b*) *Fréquence des raies spectrales observées en fonction de B*

شكل (٦ — ٨)

والشكل (٦ — ٨) يبين خطي الصوديوم D_1 و D_2 عندما تخضع ذرة الصوديوم لحقل مغناطيسي .

مسألة :

ليكن الخط الطيفي الناتج عن الإنتقال $^3P \rightarrow {}^3D$.

— المطلوب : بيّن كيف يمكن أن تتحلل السوية العليا والدنيا لهذا الإنتقال حسب مفعول زيمان ومفعول ياشن باك .

— ليكن ν_0 هو التواتر المميز لهذا الإنتقال بدون حقل مغناطيسي أوجد الإنزياح في التواتر عند تطبيق حقل مغناطيسي شدته 2 Tesla ، بالنسبة للتواتر الرئيسي ν_0 .

الحـــل :

١ — في حقل مغناطيسي ضعيف (مفعول زيمان) :

التأثير المتبادل — سبين — مدار .

$$\Delta T_{so} = -\tfrac{1}{2} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

أ — الحد ^3D $\Leftarrow$

$$\Leftarrow \begin{cases} L = 2 \\ S = 1 \\ J = 1, 2, 3 \end{cases}$$

من أجل :

$$^3D_3 \Rightarrow \Delta T_{so} = -\tfrac{1}{2} A [3.4 - 2.3 - 6.2] = -2A$$

من أجل :

$$^3D_2 \Rightarrow \Delta T_{so} = -\tfrac{1}{2} A [2.3 - 2.3 - 6.2] = +A$$

من أجل :

$$^3D_1 \Rightarrow \Delta T_{so} = -\tfrac{1}{2} A [1.2 - 2.3 - 6.2] = +3A$$

ب ـ الحد ^3P $\Leftarrow$

$$\Leftarrow \begin{cases} L = 1 \\ S = 1 \\ J = 0 , 1 , 2 \end{cases}$$

من أجل

$$^3P_2 \Rightarrow \Delta T_{so} = -\tfrac{1}{2} A [2.3 - 6.2 - 6.2] = - A$$

من أجل

$$^3P_1 \Rightarrow \Delta T_{so} = -\tfrac{1}{2} A [1.2 - 6.2 - 6.2] = + A$$

من أجل

$$^3P_0 \Rightarrow \Delta T_{so} = -\tfrac{1}{2} A [0.1 - 1.2 - 1.2] = + 2 A$$

ولنحسب عامل لانده لكل من الحدين ^3D + ^3P

$$g = 1 + \frac{J (J + 1) - L (L + 1) + S (S + 1)}{2 J (J + 1)}$$

الحالة ^3D :

$$^3D_3 \Rightarrow g = 1 + \frac{3.4 - 2.3 + 1.2}{24} = 4/3$$

$$^3D_2 \Rightarrow g = 1 + \frac{2.3 - 2.3 + 1.2}{2} = 7/6$$

$$^3D_1 \Rightarrow g = 1 + \frac{1.2 - 2.3 + 1.2}{4} = \tfrac{1}{2}$$

الحالة ^3P :

$$^3P_2 \Rightarrow g = 1 + \frac{2.3 - 1.2 + 1.2}{12} = 3/2$$

$$^2P_1 \Rightarrow g = 1 + (1.2 / 4) = 3/2$$

$$^3P_0 \Rightarrow g = 1 + \qquad = 1$$

لاتأثير للحقل المغناطيسي الخارجي .

وبوجود حقل مغناطيسي ضعيف فإن :

$$\Delta T_n = \frac{-eB}{4\pi mc} g\, m_j \quad \text{(MKSA)}$$

والإنتقالات نجد انها تحقق :

$\Delta m_j = 0 \Rightarrow \pi$ مركبة

$\Delta m_j = \mp 1 \Rightarrow \sigma_\pm$ مركبة

وعدد المركبات المميزة للإنتقال :

$$^3D_3 \longrightarrow {}^3P_2$$

هي 15 مركبة والشكل (٦ — ٩) يبين الإنتقالات الممكنه والمركبات .

حالة حقل مغناطيسي قوي(مفعول باشن باك) .

$$\Delta E = \beta B (M_L + 2M_S) + A M_L M_S$$

أ — من أجل الحالة ^3D لدينا :

$$\begin{cases} L = 2 \Rightarrow M_L = -2, -1, 0, 1, 2 \\ S = 1 \Rightarrow M_S = -1, 0, +1 \end{cases}$$ ولنرتب جدول :

n	M_S	M_L	(M_L+2M_S)	$(A)M_LM_S)$
1	—1	—2	β B (—4)	(A) 2
2	—1	—1	« (—3)	« 1
3	—1	0	(—2)	0
4	—1	1	(—1)	—1
5	—1	2	(0)	—2
6	0	—2	(—2)	0

7	0	—1	(—1)	0
8	0	0	(0)	0
9	0	1	(1)	0
10	0	2	(2)	0
11	1	—2	(0)	—2
12	1	—1	(1)	—1
13	1	0	(2)	0
14	1	1	(3)	1
15	1	2	(4)	2

ب — من أجل الحالة 3P لدينا :

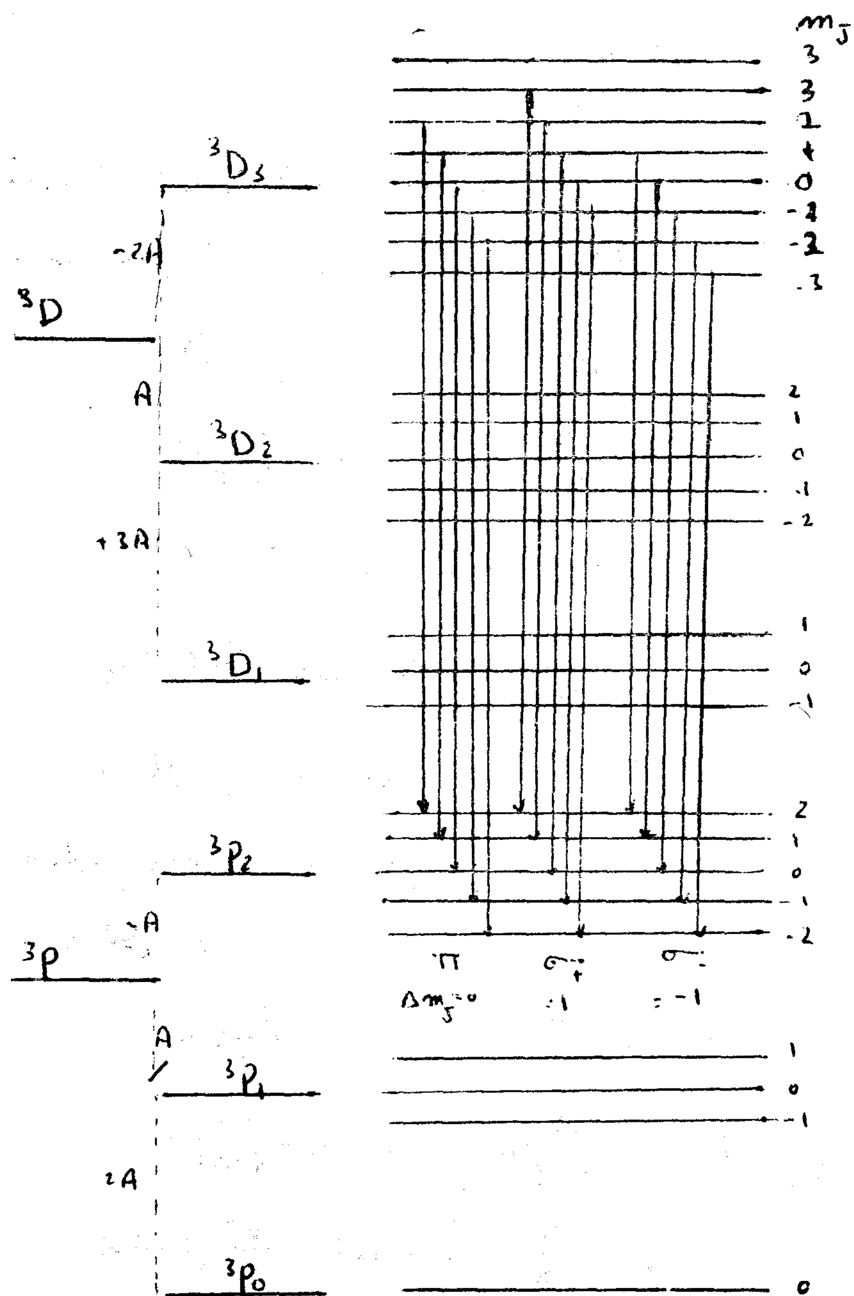
$$\left\{ \begin{array}{l} L = 1 \Rightarrow M_L = -1, 0, +1 \\ S = 1 \Rightarrow M_S = -1, 0, +1 \end{array} \right.$$ ولنرتب جدول .

n	M_S	M_L	$\beta B(M_L+2M_S)$	$AM_L\ M_S$
1	—1	1	(—1) βB	—1 A
2	—1	0	(—2) »	0 «
3	—1	—1	(—3)	1
4	0	1	(1)	0
5	0	0	(0)	0
6	0	—1	(—1)	0
7	1	1	(3)	1
8	1	0	(2)	0
9	1	—1	(1)	—1

$$\Delta T_m = \frac{-e\ B}{4\pi\ mc}(M_L + 2\ m_S)$$

$$\Delta T_{so} = -A\ M_L\ M_S$$

والإنتقال نجد أنه يحقق قواعد الإصطفاء التالية :



m_J
3
2
1
0
-1
-2
-3
$^3D_3$
-2A
^3D
A
$^3D_2$
2
1
0
-1
-2
+3A
$^3D_1$
1
0
-1
$^3P_2$
2
1
0
-1
-2
-A
^3P
π
σ+
σ-
$\Delta m_J = 0$
= 1
= -1
A
$^3P_1$
1
0
-1
2A
$^3P_0$
0

شكل (٦ — ٩)

مع :

$$\Delta M_L = 0 \, , \mp 1$$

$$\Delta M_S = 0$$

$$\Delta M_J = 0$$

والشكل (٦ – ٩) يبين الإنتقالات الممكنه .

– العدد الموجي لمختلف مركبتي الإنتقال $^3P_2 \rightarrow {}^3D_3$:

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(3 - 8/3) = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(1/3)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(3/2 - 4/3) = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(1/6)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(0 - 0) = \bar{\nu}_o$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(-3 + 8/3) = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(-1/3)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(-3/2 + 4/3) = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(-1/6)$$

الخطوط «$\sigma+$» أو المركبات σ_+ :

أ – من أجل «σ_+» :

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(3 - 4) = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(-1)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(3/2 - 8/3) = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi mc}(-7/6)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(0 - 4/3) = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(-4/3)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(-3/2 - 0) = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(-3/2)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(-3 + 4/3) = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(-5/3)$$

ب – من أجل (σ –) أو المركبات σ_ :

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(3 - 4/3) = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(5/3)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{e\,B}{4\pi\, mc}(3/2 - 0) = \bar{\nu}_o + \frac{eB}{4\pi\, mc}(3/2)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{eB}{4\pi\, mc}(0 + 4/3) = \bar{\nu}_o + \frac{eB}{4\pi\, mc}(4/3)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{eB}{4\pi\, mc}(-3/2 + 8/3) = \bar{\nu}_o + \frac{eB}{4\pi\, mc}(7/6)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_o + \frac{eB}{4\pi\, mc}(-3 + 4) = \bar{\nu}_o + \frac{eB}{4\pi\, mc}(1)$$

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{6}\,\frac{e\,B}{4\pi\, mc}$$

لدينا :

$$c = 3 \times 10^8 + B = 2\text{ Tesla} + \frac{e}{m} = 1.76 \times 10^{-11}$$

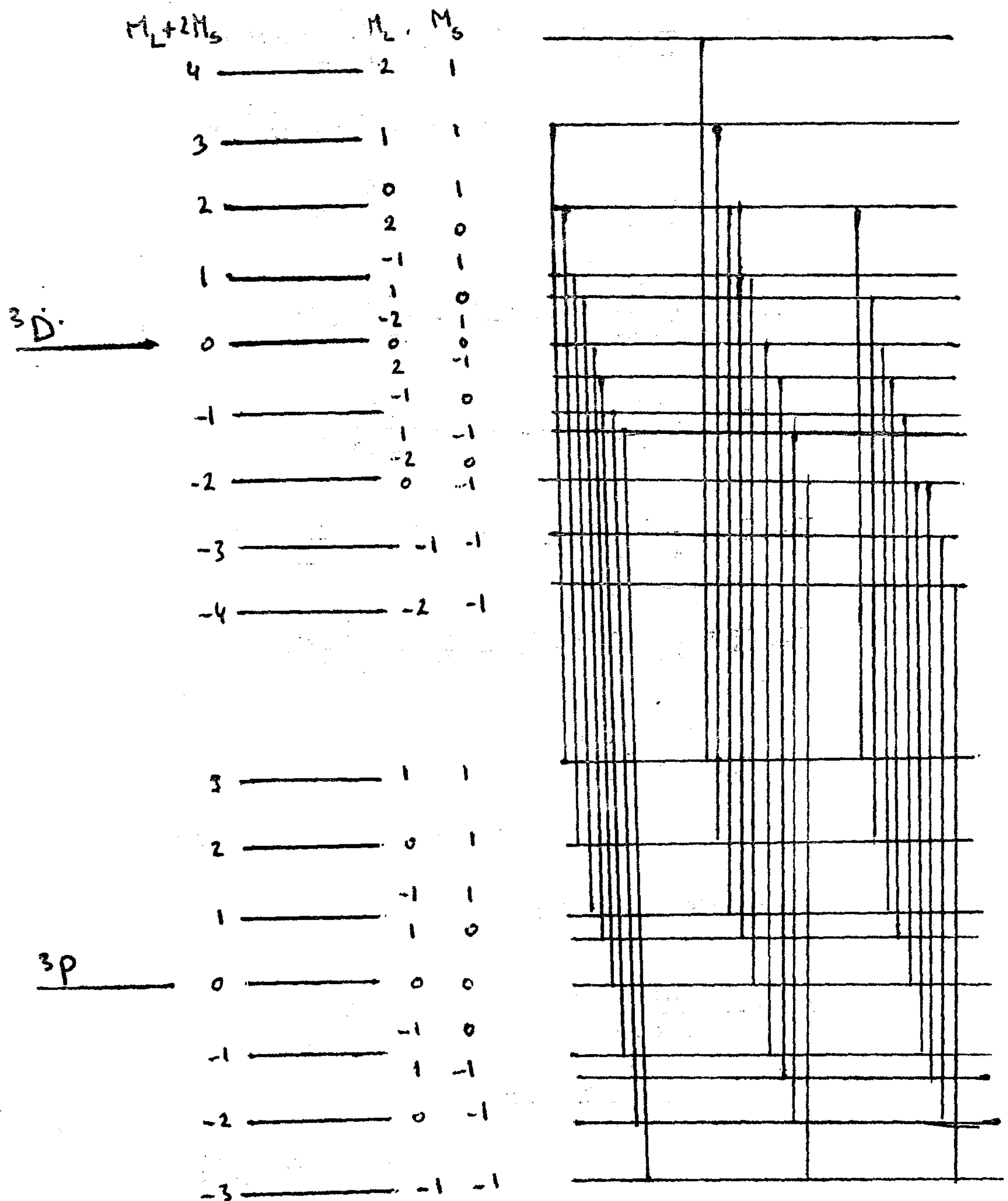
$$\Delta\nu \approx \frac{1}{6}\,\frac{1.76 \times 10^{11} \times 2}{3 \times 10^8 \times 4\,\pi} \Rightarrow \Delta\nu \approx \frac{1}{6}\,.\,23\,.\,34\,2\,.$$

$$\Rightarrow \Delta\nu \approx 3.8904\ \text{cm}^{-1}$$

« وهو الإنزياح للتواتر ν_o » .

مسألة غير محلولة :

إدرس إنتقال وإنفصال سويات الطاقة للإنتقال :



حالة حقل مغناطيسي ذر شدة كبيرة

شكل (٦ — ١٠)

$^{1}D \rightarrow {}^{1}P \qquad 2D \rightarrow 2P$

وذلك بتطبيق حقل مغناطيسي :

آ – ضعيف « مفعول زيمان » .

ب – قوي « مفعول باشن – باك » .



الفصل السابع

النواة وفيزياء الذرة

Le moyan et la physique de atome

اعتبرنا في الفصل السابق بأن النواة هي شحنة نقطية تدخل في الحساب عبر الكمون $1/r$ إلا أن هذه الفرضية لاتفسر العديد من النتائج التجريبية الملاحظة وبصورة خاصة . الخطوط الطيفية الذرية والملاحظة بواسطة مطياف ذو استطاعة تحليلية كبيرة حيث يظهر البنية الفوق الناعمة (Structure hyperfine) والتي لايمكن تفسيرها حسب الفرضيات السابقة . لتفسير البنية الناعمة فرض Pauli (1924) و Russel (1927) بأن النواة يجب أن تملك عزم حركي خاص وعزم مغناطيسي خاص بهـا كما في حالة الإلكترون ندعو العزم الحركي للنواة بسبين النووي .

إن وجود هذا العزم المغناطيسي النووي سيعقد الدراسة المغناطيسية للذرة ، وبالتالي سنتابع دراسة مفعول زيمان وسنبين بصورة خاصة بأن الإنحرافات ذري موجود ضمن حقل مغناطيسي (تجربة (Sternent - Garlack)) . لايمكننا تفسيرها بصورة صحيحة إلا إذا أخذنا بعين الاعتبار العزم المغناطيسي النووي .

إن الدراسة المفصلة يجب أن تأخذ بعين الاعتبار أيضاً للبعد المنتهي للنواة أثناء تقدير التأثيرات المتبادلة الكهربائية الساكنة نواة — الكترونات .

هذه الدراسة صعبة جداً وهي في إهتمام الفرق العديدة التي تعمل في مجال الطيوف الذرية في هذا الفصل سنقوم بدراسة كيفية .

٧ – ١ – النواة العزم المغناطيسي – العزم الحركي :

Le moyan moment magnetique et moment cinitique

٧ – ١ – ١ – العزم المغناطيسي للبروتون :

Le moyan magnetique du proton

إن جزيء الهيدروجين المشكل من ذرتين من الهيدروجين أي من الكترونين وبروتونين ، له عزم مغناطيسي ، ينتج عن تركيب العزوم المغناطيسية المدارية للالكترونين والعزوم المغناطيسية السبينية للإلكترونين ومن العزوم المغناطيسية للبروتونين . إذاً يمكن لجزيء الهيدروجين أن ينوجد تحت شكلين opthohydrgène حيث العزوم النووية للبروتونات تضاف إلى بعضها وحالة Parahydrogène حيث العزوم النووية للبروتونات تطرح من بعضها البعض أي واحد يعاكس الثاني . هناك طرق قائمة على خواص التوازن الترموديناميكي يمكنها أن تفصلهما عن بعضهما البعض Esterman ، Stern,Frisch أعـادوا تجربـة Stern و Gerlach مع orthohydra و Parahydrogene بصـورة متعاقبة والفرق في النتائج ربط مباشـرة بالعزوم الحركية والمغناطيسية للبروتونات والفرضيتان التاليتان سمحتا بتفسير مترابط للتجارب :

– يملك البروتون عزم حركي σ_p موصوف بالعدد الكمي السبيني ½ ، هذا العزم الحركي يتبع القواعد العامة للكنتمة :

المركبة على المحور oz :

$$(\sigma_p)_z = \mp \tfrac{1}{2} h$$

$$|\sigma_p| = \sqrt{\tfrac{1}{2}(\tfrac{1}{2}+1)}\, h$$

– يملك البروتون عزم مغناطيسي μ_p له نفس حامل ونفس اتجاه عزمه الحركي σ_p.
نسبته الجيرومغناطيسية موجبة عـلى عكس النسبة في الإلكترون (سالب) و $2.792775\ \beta_N$ أو بصورة أدق :

$$\mu_p = |(\mu_p)_z| = 2.79 \frac{eh}{2 M_k} = 2.79\ \beta_N$$

e شحنة البروتون ، M كتلة البروتون .

بادخال المغنيتون النووي β_N حيث

$$\beta_N = \frac{eh}{2\,M_k} = \beta\,\frac{m}{M} \approx \frac{1}{1836}$$

القيمة 2.79 تطابق لقياسات دقيقة تمت بواسطة هذه الطر يقة في عام (1537) .

٧ — ١ — ٢ — العزوم المغناطيسية للنترون

Le moment magnetique du Neutron

إن صورة جزيئة مشحونة ذات بعد معين تدور حول محـــور تسمح بتفسير بصورة كيفية وبتحليل كلاسيكي وجود العزم المغناطيسي للنترون . في مثل هذه الصورة الكلاسيكية لا يمكننا أن نفهم وجود العزم المغناطيسي للنترون إلا إذا تخيلنا الشحنة المعدومة للنترون الحاصلة بالتعويض لتوزيع الشحن الموجبة والسالبة .

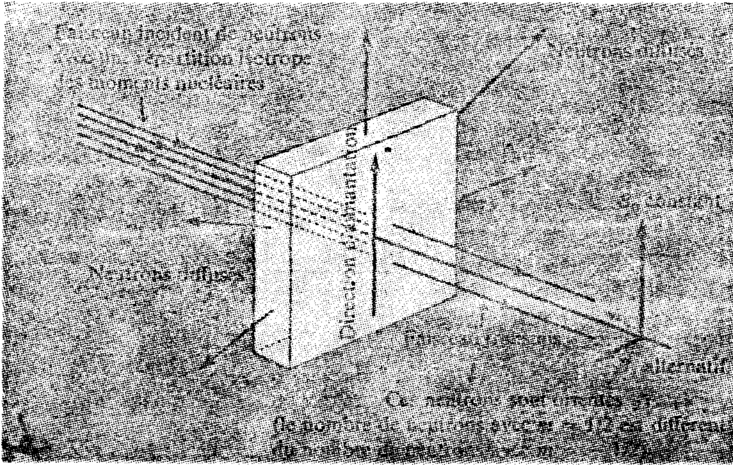
تفسير نتائج بعض التفاعلات النووية تؤدي إلى القبول بأن النترون يملك عزم حركي σ_n موصوف بالعدد الكمي ½ .

لم يكن ممكناً تحقيق تجربة مشابهة لتجربة Stern و Gerlack لتحديد العزم المغناطيسي النو وي للنترون ، هذا النوع من التجارب يتطلب حزمه من الجزيئات مع كثافة نترونية كافية .

والطرق المستخدمة هي التي تضع الدوران المخروطي لـ Larmor .

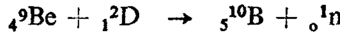
الفكرة الرئيسية (Bloch 1936) متعلقة بإمكانية الحصول على حزمة من النترونات المستقطبة جزئياً وذلك باستخدام الإنتثار بوسط ممغنط . ندخل آلية الإنتثار للنترونات تأثير متبادل بين μ_n و μ_A العزم المغناطيسي للذرات الجسم الناثر إذا كان الجسم الناثر هو مادة ذات مغناطيسية حديدية ممغنطة حتى الإشباع كل العزوم μ_A لها نفس الإتجاه وعدد النترونات المنتثرة ستعتمد على الزاوية بين العزوم μ_n للنترونات الساقطة واتجاه المغنطة (aimantation) .

النترونات (الغير مُنتثرة) لها بالتالي توزيع غير متماثل المناحي (isotrope) وعزومها μ_n . سيقال بأن الحزمة الضيقة ذات استقطاب جزئي شكل (٧ — ١) .



شكل (٧ — ١)

والشكل (٧ — ٢) مخطط تجريبي ، حيث يتم الحصول على الحزمة النيترونية بقذف هدف من الديتريوم حسب :



$${}_{4}^{9}Be + {}_{1}^{2}D \rightarrow {}_{5}^{10}B + {}_{0}^{1}n$$

تستقطب هذه الحزمة جزئياً بواسطة قطعة من الفولاذ I ، ممغنطة حتى الإشباع والمشكلة مقطب . تتسالل بعدها ضمن منطقة حقل مغناطيسي B_0 ذو نفس اتجاه استقطاب النترونات . هذا يعني بأنه ضمن هذه القطعة من الفراغ عدد من النترونات ذات العدد الكمي المغناطيسي $m = ½$ تكون مختلفة عن عدد النترونات ذات العدد الكمي $m = -½$ إذاً حقل مغناطيسي مهتز B_1 ذو نبض ω_0 أنتـج الطنين المغناطيسي ضمن هذا الحقل B_0 ، فإن عـدد النترونات في الحـالات $m = ½$ و $m = -½$ ستصبـح متساوية والحزمة ستكون غير مستقطبة depolarisè .

قطعة الفولاذ II تلعب دور المحلل : بالحقيقة فإنه حسب حالة الإستقطاب للحزمة الساقطة ، فإن كمية النترونات المنتثرة سيتغـير وبالتالي فإن كمية النترونات العابرة (transmit) ، ينتج (يعطي) الطنين المغناطيسي تغيرات في استطقابية الحزمة والذي سيكشف بتغير كثافة الحزمة الواصلة للكاشف .

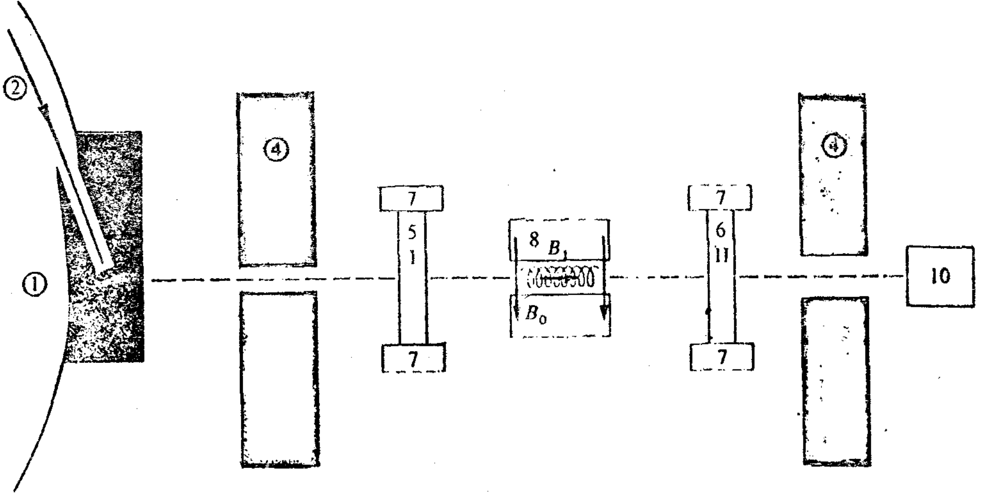
العزم المغناطيسي μ_n سينوجد بدون صعوبة من نبضة الطنين ω_0 بالحقيقة

لقد صمم الجهاز بشكل يحقق في نفس الحقل B_0 طنين مغناطيسي نووي للبروتونات عند نبضات ω'_0 ، يسمح قياس ω_0 و ω'_0 بتحديد النسبة

$$\frac{\mu_n}{\mu_p} = \frac{\omega_0}{\omega'_0}$$

تعطي حالياً قيمة :

$$\mu_n = -(1.913148 \mp 0.000066)\ \beta_N$$



١ – سيكلوترون ، ٢ – حزمه من السيكلوترون ، ٣ – الهدف ، ٤ – بارافين ، ٥ – لوحة من الفولاذ رقم I تعمل كمقطب ٦ – فولاذ II تعمل كمحلل ، ٧ – ٧ – أقطاب مغناطيس كهربائي تعمل على مغنطة قطع الفولاذ حتى الإشباع ٨ – ٨ – أقطاب مغناطيس كهربائي تخلق حقل B_0 ساكن ، ٩ – ملف يولد الحقل B_1 ذو تردد راديوي ، ١٠ – كاشف النترونات من BF^3 .

شكل (٧ – ٢)

٧ – ١ – ٣ – العزم الحركي والعزم المغناطيسي للأنوية :

Moment cinetique et moment magnetique des noyaux

باعتبار أن مركبات النواة (بروتونات + نترونات) تملك عزوم مغناطيسية

وحركية فإن النواة يمكنها أن تملك عزماً حركياً ومغناطيسياً . مثال : نواة الديتريوم المشكل من بروتون ونيترون تملك هذه النواة سبين مساوي الواحد وتملك عزم مغناطيسي مساوي إلى :

$$\mu_o = 0.85740\ 6\ \beta_N$$

والتي لايمكن اعتبارها مجموع :

$$\mu_n + \mu_p = (2.79277 - 1.91314) = 0.87963\ \beta_N$$

إن الظواهر ضمن النواة معقدة : وقوى التأثير المتبادل (nuclion - nuclèon) ذات قوى غير مركزية تدخل الزوايا بين العزوم المغناطيسية ونصف قطر الشعاع الـ nuclean . سنتخيل بأن النيكليونات في النواة لها عزم حركي مداري .

نقبل بأن كل نواة موصوفة بعزم مغناطيسي وعزم حركي يمكن أن يكونا معدومين لأنوية معينة . العزم الحركي النووي σ_N سيميز بالعدد الكمي I كامل أو نصف كامل :

$$(\sigma_N)_z = m_I h \quad , \quad |\sigma_N| = \sqrt{I(I+1)}\ h \qquad (1)$$

مع :

$$-I \leqslant m_I \leqslant I$$

عادةً نميز شعاع العزم المغناطيسي النووي بالإشارة إلى القيمة الأعظمية لمركبته على محور ما ، عندما $m_I = I$. μ_n تقاس عادةً إما بواحدة مغناتون بور β أو بواحدة المغنيتون النووي β_N والجدول (٧ — ١) يعطي بعض القيم لـ μ_n لبعض العناصر كذلك أيضاً يوجد عامل لانده النووي :

$$\mu_N = g_I\, \beta\, I$$

$$\mu_N = g'_I\, \beta_N\, I$$

لكن :

$$g_I \approx \frac{1}{1836.1}\, g'_I$$

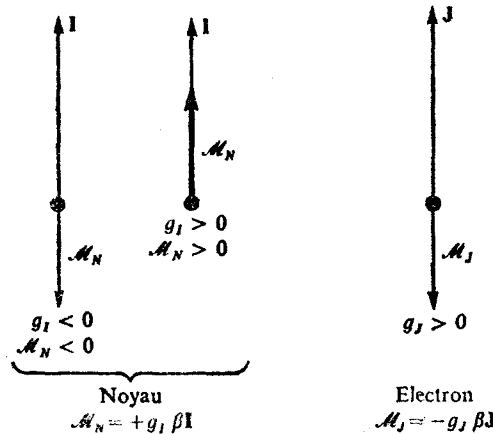
g_I ، g'_I عامل لانده النووي .

Valeurs de I, $\mathcal{M}_N$, g_I et Q pour quelques noyaux

Atome	I	$\mathcal{M}_N$ moment nucléaire exprimé en magnéton nucléaire	$\mathcal{M}_N$ moment nucléaire exprimé en magnéton de Bohr	Facteur de Landé g'_I	Facteur de Landé g_I	Q, en barns (10^{-24} cm^2)
^1_1H	1/2	+ 2,792 78	0,001 521 12	5,588 3	0,003 042 26	
^2_1D	1	+ 0,857 42	0,000 467 00	0,857 42	0,000 467 0	0,002 8
^3_2He	1/2	− 2,127 6	− 0,001 158 8	− 4,255	− 0,002 317	
$^{39}_{19}K$	3/2	+ 0,391 4	0,000 213 2	0,260 9	0,000 142 12	0,09
$^{67}_{30}Zn$	5/2	+ 0,875 7	0,000 476 9	0,350 28	0,000 190 76	0,17
$^{85}_{37}Rb$	5/2	+ 1,352 7	0,000 736 7	0,541 08	0,000 294 70	0,28
$^{129}_{54}Xe$	1/2	− 0,776 8	− 0,000 423 1	− 1,553 6	− 0,000 846 22	
$^{133}_{55}Cs$	7/2	+ 2,579	0,001 409 7	0,736 9	0,000 401 33	− 0,003
$^{199}_{80}Hg$	1/2	+ 0,502 7	0,000 273 8	1,005 4	0,000 547 7	
$^{201}_{80}Hg$	3/2	− 0,556 7	− 0,000 303 21	− 0,371 13	− 0,000 202 14	+ 0,45

جدول (٧ — ١)

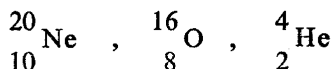
إن عامل لانده يعبر عن قيمة موجبة إذا كان العزم المغناطيسي النووي والعزم الحركي في نفس الإتجاه ، وسالب في الحالة المعاكسة . كذلك فإن العزم المغناطيسي النووي يمثل بعدد موجب أو سالب حسب إذا كان له اتجاه العزم الحركي أو له الإتجاه المعاكس للعزم الحركي شكل (٧ — ٣) .



شكل (٧ — ٣)

كل النظائر ذات العدد A زوجي وكذلك العدد الذري Z زوجي تملك سبين نووي يساوي الصفر وعزم مغناطيسي نووي أيضاً معدوم .

مثـــال :



$$^{20}_{10}Ne \quad , \quad ^{16}_{8}O \quad , \quad ^{4}_{2}He$$

كل النظائر ذات العدد الكتلي A فردي تملك سبين نووي نصف كامل .

٧ – ٢ – البنية فوق الناعمة المغناطيسية لمستويات الطاقة :

La structure hyperfine magnetique des niveaux d'energie

فسر Back و Goudsmit البنية الفوق ناعمة للخطوط الطيفية بوضع الفرضيتين التاليتين .

٧ – ٢ – ١ – جمع العزوم الحركية :

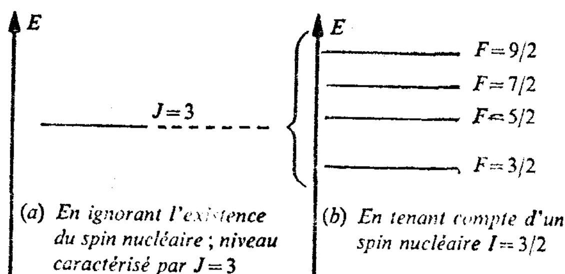
Composition de moment Cinètique

سنميز مستوي طاقة ذرة ما بالعدد الكمي F الذي يوصف العزم الحركي الكلي للذرة (مجموع العزوم الحركية للنواة ولمجموعة الإلكترونات) :

$$F = I + J \quad , \quad h \text{ أو بواحدة } \quad \sigma_F = \sigma_J + \sigma_I$$

من أجل قيم معطية لـ I و J ، سيحصل على المؤثر F باستخدام جمع العزوم الحركية المعروفة سابقاً أي :

$$J - I \leqslant M_F \leqslant I + J$$



شكل (٧ – ٤)

مثال :

$J = 3$; $I = 3/2$ فإن F يأخذ القيم $9/2$, $7/2$, $5/2$, $3/2$ شكل (٧ — ٤) .

٧ — ٢ — ٢ — طاقة التأثير المتبادل :

سيدخل تصحيح على الطاقة E_o ذات المستوي J وذلك بأخذ بعين الإعتبار للتأثير المتبادل بين العزم المغناطيسي والنووي والإلكترونات ، هذا التصحيح ليأخذ الشكل :

$$\Delta E_o = A' I J \qquad (2)$$

A' ثابتة مميزة للمستوي J في الفقرة التالية سنناقش هذه الفرضية والتي تفرض أن العزم النووي :

$$\mu_N = g_I \beta I$$

هذا العزم يتفاعل مع الحقل المغناطيسي B_o والذي هو مشترك خطي Colineaire مع J ، هذا الحقل ، عند مستوي النواة هو محصلة الحقل المغناطيسي الناتج عن الحركة المدارية للإلكترون والحقل المغناطيسي الناتج عن ثنائي القطب المغناطيسي الذي هو العزم المغناطيسي السبيني .

طاقة التأثير المتبادل تكتب إذاً :

$$\Delta E_o = - \mu_N B_o$$

والفقرتين السابقتين تسمحان بدراسة مبسطة للتوضع النسبي لمستويات الطاقة ذات نفس J وذات قيم F المختلفة ، ولإيجاد ΔE لدينا :

$$F = I + J \implies F^2 = I^2 + J^2 + 2I J .$$

$$I.J = \frac{F^2 - I^2 - J^2}{2}$$

وبالتالي فإن :

$$\Delta E_o (F) = \frac{A'}{2} [F (F + 1) - I(I + 1) - J(J + 1)] \qquad (3)$$

مثـــال :

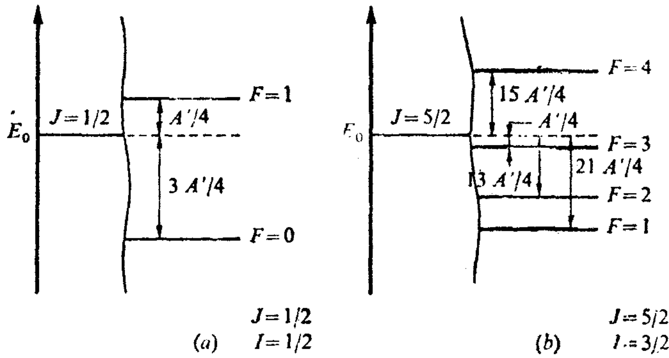
إيجاد $\Delta E_0\,(F)$ من أجـــل المستوي ذو قيمة $J = ½$ و $I = ½$ وكـــذلك للمستوي $J = 5/2$ و $I = 3/2$.

الحـــل :

(1) $|J - I| < F \leqslant J + I$ إذاً $F = ½ + ½ = 1$

(2) $5/2 - 3/2 < F < 5/2 + 3/2$ إذاً قيم $F = 4, 3, 2, 1$

ومخطط سويات الطاقة للمثالين هو كما في الشكلين التاليين : (شكل ٧ — ٥)



البنية الفروق الناعمة Structure hypefrue

شكل (٧ — ٥)

تجريبياً لانقيس التصحيح $\Delta E_0\,(F)$ المطابقة لمستوي مميز لـ F ، لكن نقيس الفرق في الطاقة بين مستويين ذو قيمتين مختلفتين لـ F . بصورة عامة F و F + 1 أي الفرق :

$$\Delta E_0\,(F + 1) - \Delta E_0\,(F)$$

هذا الفرق يـــدعى بالفصل الفوق ناعم أو البنية الناعمة والجدول (٧ — ٢) يحدد قيم الفروق فوق الناعمة لبعض المستويات حيث نجد أن التردد لذرة (S) والمطابق للإنتقال من $m_F = 0, F = 4$ ← $m_F = 0, F = 3$ من الحالة الأرضية $6\,^2S_{1/2}$، لذرة السيزيوم 133 الغير مضطربة بحقل خارجي ، ومن هذا الإنتقال عرفت الثانية الذرية (seconde atomiėue) .

Valeurs de séparations hyperfines pour quelques niveaux atomiques

Atome	I	Configuration du niveau	J	Transition $F'' \rightarrow F'$	Structure hyperfine mesurée (MHz)
$^{1}_{1}H$	1/2	* 1s	1/2	1 → 0	1 420.405 751 8 [1]
$^{3}_{2}He$	1/2	1s 2s	1	3/2 → 1/2	6 739,701 3
$^{39}_{19}K$	3/2	*[—] 4s	1/2	2 → 1	461,719 71
$^{67}_{30}Zn$	5/2	[—] 4s 4p	2	9/2 → 7/2	2 418,111
				7/2 → 5/2	1 855,690
				5/2 → 3/2	1 312,065
				3/2 → 1/2	781,865
$^{133}_{55}Cs$	7/2	*[—] 6s	1/2	4 → 3	9 192,631 77 [1]

* السويات المؤشره بنجمه هو سويات أساسية

(1) انتقالات مستخدمه كترددات معايره .

جدول (٧ — ٢)

ملاحظة :

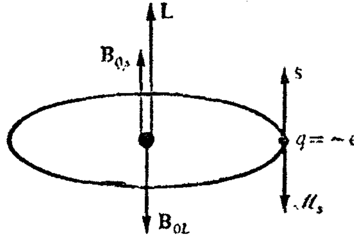
حسب المستوي J فإن المعامل A′ يمكن أن يكون موجب أو سالب .

— أولاً العزم المغناطيسي النووي يمكن أن يأخذ نفس الإتجاه أو يأخذ اتجاه معاكس للشعاع I .

— بعدئذ الحقل B_0 يمكن أن يوجه حسب J أو في اتجاه معاكس .

بالحقيقة إن الحقل B_{0L} الناتج عند مستوى النواة بواسطة الحركة المدارية للإلكترون وبالنتيجة من الشحنة السالبة للإلكترون ، ذو اتجاه معاكس للشعاع L .

شكل (٧ — ٦) ، على العكس فإن الحقل B_{0s} الناتج عند مستوى النواة بواسطة العزم المغناطيسي السبيني μ_s هو في اتجاه الشعاع S . من أجل مجموعة الالكترونات في الذرة ؛ وحسب قيم S و L في الإرتباط L — S أو الإرتباط j — j ، فإن مسقط محصلة هذه الحقول على J تمثل القيمة المتوسطة B_0 للحقل عند مستوى النواة ، يمكن أن يأخذ اتجاه الشعاع J أو الإتجاه المعاكس .



شكل (٧ — ٦)

٧ — ٣ — التأثيرات المتبادلة المغناطيسية بين النواة والإلكترونات : حسب ثابتة البنية الفوق ناعمة :

Interaction magnetiques entre le noyan et les 'lectrons : calcul de la constaut de Strucutre hypefine

إن ايجاد قيمة A' يتطلب دراسة إسهامات مختلف المفاعيل الفيزيائية المساهمة في الحساب .

٧ — ٣ — ١ — التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسي النووي والعزم المغناطيسي المداري لإلكترون :

ينتج العزم المغناطيسي النووي μ_N في كل نقطة من الفراغ وعلى مسافة r شعاع كمون :

$$A = \frac{\mu_0}{4 \pi k} \frac{1}{r^3} (\mu_N \wedge r)$$

طاقة التأثير المتبادل W_1 مع الغمامة الإلكترونية حسب الكهرمغناطيسية الكلاسيكية تعطى بالعلاقة :

$$W_1 = - \iiint A\, j\, dV = \frac{-\mu_0}{4 \pi k} \iiint \frac{\mu_N \wedge r}{r^3} j\, dV$$

حيث j كثافة التيار في كل نقطة من الفراغ

بإدخال الشحنة dq الموضوعة في النقطة M وذات السرعة v يكون لدينا :

$$W_1 = \frac{-\mu_o}{4\pi k}\iiint \frac{\mu_N (r \wedge j)}{r^3} dV = \frac{-\mu_o}{4\pi k}\mu_N \iiint \frac{r \wedge v}{r^3} dq$$

لكن العزم الحركي المداري $\sigma_L = m(r \wedge v)$ هو ثابت الحركة ، بإدخال مغنيتون بور والعزم المداري بواحدة h . تصبح :

$$W_1 = +\frac{\mu_o}{4\pi} 2\beta L \mu_N < r^{-3} >$$

مع فرض أن :

$$< r^{-2} > = \frac{1}{q}\iiint \frac{dq}{r^3}$$

حيث $q = -e$.

أخيراً بعد إدخال السبين النووي I نحصل :

$$W_1 = +\frac{\mu_o}{4\pi} 2 . g_I . \beta^2 L . I < r^{-3} >$$

ملاحظة :

يمكــن الحصول على W_1 بشكل مبسط بفرض أن الشحنــة النقطية $q = -e$ الواضعة لمدار كلاسيكي وذات سرعة v تعطي عند مستوى النواة في لحظة ما حقل .

$$B = \frac{\mu_o}{4\pi k} q\, v \wedge \frac{-r}{r^3} = \frac{\mu_o}{4\pi mk}\frac{q}{r^3} mr \wedge v = \frac{\mu_o q}{4\pi mk}\frac{\sigma_L}{r^3}$$

r شعاع موجه من النواة نحو الشحنة q ، وبالتالي فإن الحقل المتوسط :

$$B_{oL} = \frac{\mu_o q h}{4\pi mk} < 1/r^3 > L = \frac{-\mu_o}{4\pi} 2 . \beta < 1/r^3 > L$$

لكــن :

$$W_1 = -\mu_N B_{oL}$$

وبعد إدخال السبين النووي I نجد W_1 :

$$W_I = \frac{\mu_o}{4\pi} 2 g_J \cdot \beta^2 L \cdot I < r^{-3} >$$

٧ – ٤ – التصحيحات المدخلة في التأثير المتبادل الكهربائية ساكنة (الكترونات – نواة) :

Correction à apporter à l'intervaction èlectrostatiques - electron - noyan

الفصل فوق الناعم بين المستويات ذات نفس العدد J ، المعبر عنها بواحدات التردد بصورة عامة هي من مرتبة 10^9Hz ، وذلك بالنسبة لفرق الطاقة بين المستوي الأساسي (القاعدي) والمستويـــات المثارة . ($\sim 10^{14}$ Hz) مفاعيل البنية الفوق ناعمة تترجم إذاً بتصحيح طاقي صغير جداً ، ذو قيمة من مرتبة 10^{-5} ، وحتى يأخذ هذا التصحيح معنى يجب أخذ بعين الإعتبار عدم نقطية النواة . النسبة بين أبعادها وأبعاد المدارات الإلكترونية من مرتبة 10^{-3} أو 10^{-4} .

سنناقش على التوالي أولاً حد الإرتباط ربـــاعي الأقطاب ثم بعد ذلك مفعول النظائر حيث يترجم الأول تصحيحات مختلفة حسب قيم F والآخر يترجم بإزاحة للمستوي E_o .

٧ – ٤ – ١ – المفاعيل رباعي الأقطاب الإلكتروني :

Effffects quadrupolairès èlèctroniques

في حالات عديدة يكون توزيع الشحن q_N داخل النواة ذو تناظر غير كروي وبالتالي فإن حد التأثير المتبادل الكهربائي الساكن الكترونات – نواة .

$$\sum_i \frac{q_N \, q_I}{r_I}$$

يجب أن يكمل ليأخذ بعين الإعتبار الإبتعاد عن التناظر الكروي وذلك بأخذ الحدود ذات الرتبة الأعلى في نشر العزوم المتعددة الأقطاب (ammex IV) تجريبياً لم نستطع إيضاح (ايجاد) العزم ثنائي القطب وهذا معدوم حسب النظرية الكوانتية : إذا فرضنا أن النواة تملك توزيع للشحن ذات revojution (تطور – نشوء) حول المحور oz المعرف بإتجاه العزم الحركي النووي I . فإن السحابة الإلكترونية ذات تناظر ذو نشوء

حول oz و oz اتجاه العزم الحركي الإلكتروني J ، إن تدرج الحقل الكهربائي (annexIV) ممكن أن يعرف فقط بالمركبة

$$\varphi_{zz} = -\frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

باستخدام البارامتر Q ، عزم رباعي الأقطاب للنواة عندئذ ستكون الطاقة المضافة ΔE_Q الناتجـــة عن الإرتباط رباعي الأقطاب هي :

$$\Delta E_Q = \frac{eQ\varphi_{zz}}{4}(3/2 \cos^2\theta - ½)$$

θ هي الزاوية بين المحاور oz و oZ .

أي ان الزاوية بين الشعاعين I و J ، φ_{zz} نعتمد عـــلى المستوي المعتبر والمطابق لتشكيل ولقيمة معينة لـ J ، والتي من أجله نحدد قيمة ثابتة الإرتباط رباعي الأقطاب :

$$B = e\,Q\,\varphi_{zz}$$

عند مستوي جزئي فوق ناعم ذو قيم معينة لـ J و F يجب إضافة تصحيح الطاقة :

$$\Delta E_Q = \frac{B}{4}\left[\,{}^3/_2 \cos^2(I\,,\,J) - ½\,\right]$$

لكن :

$$\cos(I\,,J) = \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2\sqrt{I(I+1)J(J+1)}}$$

أخيراً فإن :

$$\Delta E_Q = \frac{B}{4}\cdot\frac{3/2\ C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)\ J(2J-1)}$$

مع :

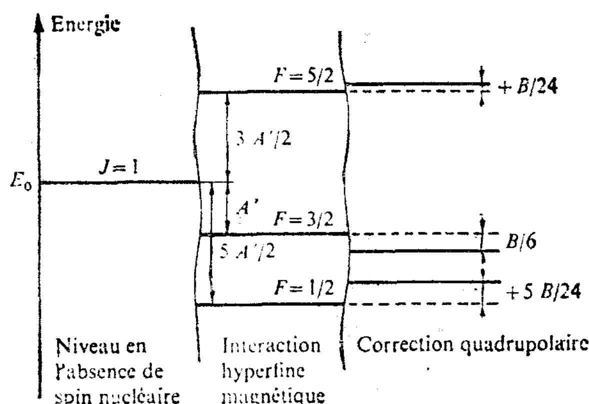
$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

والجدول I يعطي قيمة Q المقاسة بالـ barus (10^{-24} cm^2) لنويات عديدة .

الشكل (٧ — ٧) يبين التصحيحات التي يجب إدخالها على سويات الطاقة في حالة $J = 1$, $I = 3/2$.

ملاحظة :

الأنوية بـدون سبين نووي أو ذات سبين نووي يساوي ½ هي ذات تناظر كروي وبالتالي فإن العزوم رباعي الأقطاب لها يكون معدوم (جدول I) .



البنية الفوق ناعمة المغناطيسية والتصحيح رباعي القطب (حالة $(I = 3/2, J = 1$

شكل (٧ — ٧).

٧ — ٥ — البنية الفوق ناعمة للخطوط الطيفية :

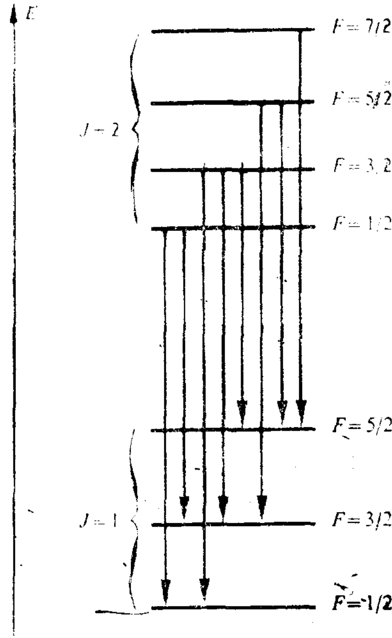
La structure hyperfine de raies spectrales

الإنتقال بين السويات والتي يمكن أن تلاحظ هي الانتقالات التي تحقق قواعد الإصطفاء :

$$\Delta F = 0 , \mp 1$$

الإنتقال $F = 0 \longrightarrow F = 0$ مستثنى .

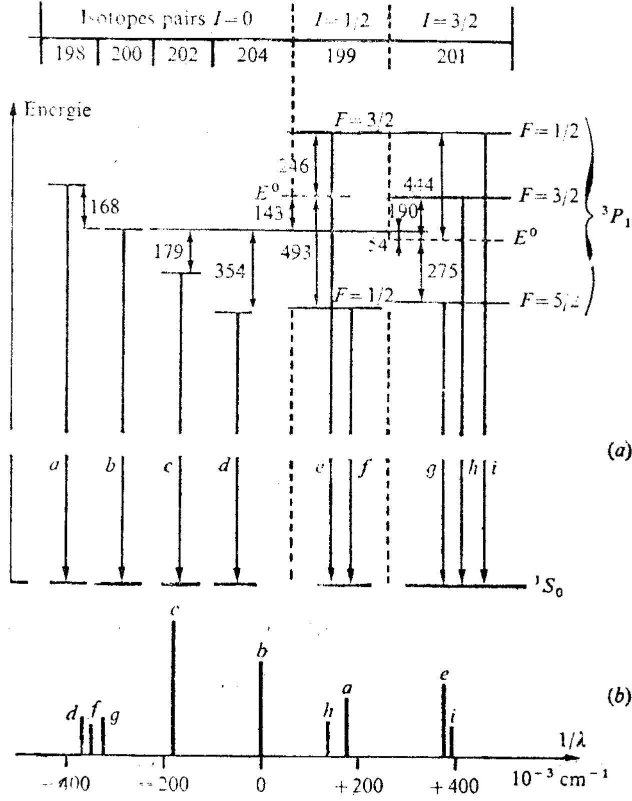
بتطبيق قواعد الإصطفاء هذه من السهل أن نحدد مجموعة مركبات البنية الناعمة التي يمكن ملاحظتها في الأطياف (شكل ٧ — ٨) .



الإنتقالات الفوق ناعمة المسموحة من أجل $J = 2 \rightarrow J = 1$ مع $I = 3/2$

شكل (٧ — ٨)

والشكل (٧ — ٩) يعطي بنية الإنتقال $6\,^1S_0 \rightarrow 6\,^3P_1$ الملاحظ مع مصباح زئبق حيث مركب من العديد من النظائر ، مستويات النظيرين الفرديين تعطي ، بنيات فوق ناعمة (معقدة) . وذلك بانزياح رباعي الأقطاب وذلك بالنسبة للنظير (20) والمستويات للنظائر الأربعة الزوجية لاتملك بنيات فوق ناعمة لكن لاتتطابق كنتيجة للتأثيرات النظرية . الإنتقالات بين المستويات الجزئية الفوق ناعمة والمسموحة تقع في مجال الترددات الراديوية واحتمال اصدارهم التلقائي ضعيف جداً لذلك فإن ملاحظتهم في الإصدار التلقائي غير ممكن في الشروط المخبرية . ومراقبتهم في الإصدار المحث أسهل من ناحية تقنية تتطلب وجود فرق في الإسكان بين السويات الجزئية التي يمكن الحصول عليه إما بالضخ الضوئي أو بطرق انجراف deffection de jet atomique تأتي أهمية قياس البنيات الفوق الناعمة للخطوط الذرية بأنها تعطي قيم ثابتة البنية فوق الناعمة 'A المتعلقة بالعزم المغناطيسي النووي، ثابتة البنية الفوق ناعمة B المتعلقة بالعزم لرباعي الأقطاب . وكذلك للإنزياحات النظائرية المتعلقة بحجم النواة . وعبر ذلك تعطي دعم تجريبي لنظريات بنية النواة .



الإنتقالات $6\,^1S_0 \rightarrow 6\,^3P_1$ لذرة الزئبق من أجل النظائر المختلفة (a) فروق الطاقة مأخوذه بالنسبة للحالة 6^3P_1 للنظير 200 . قياسها معطى بـ $10^{-3}cm^{-1}$ ملاحظه الترتيب المقلوب للسويات الفوق ناعمه الجــزئيه موافقة للنظرين 199 و 201 . طــول الموجه الوسطي للإنتقالات $2537\ A^o$. (b) وضع الخطوط الطيفية على سلم الأعداد الموجيه .

شكل (٧ ــ ٩)

وهنا نجد نقطة الإتصال بين الفيزياء الذرية والنووية .

والجدول (٧ ــ ٣) يعطي التركيب النظائري لبعض العناصر الطبيعية .

Composition isotopique de quelques éléments naturels

Elément	*A*	*I*	Pourcentage
B	10	3	18,83
	11	3/2	81,17
Br	79	1/2	50,53
	81	3/2	49,47
Kr	78	0	0,354
	80	0	2,266
	82	0	11,56
	83	9/2	11,55
	84	0	56,9
	86	0	17,4
Hg	196	0	0,15
	198	0	10,12
	199	1/2	17,04
	200	0	23,25
	201	3/2	13,18
	202	0	29,54

جدول (٧ ــ ٣)

٧ ــ ٦ ــ المغناطيسية لذرة تملك سبين نووي (مفعول زيمان ومفعول باك ــ غودسمت) :

Le magnetisme d'un atome possedant un spin nucleaire (effrect etBack - Geadsmit)

رأينا في الفقرات السابقة بأن كل مستوي لذرة ما يملك عزم مغناطيسي نووي مميز بالعزم الحركي الكلي F ويملك بالتالي رتبة توالد $2F + 1$.

إن رفع رتبة التوالد بوجود حقل مغناطيسي ستكون أكثر تعقيداً من الحالة التي يكون فيها العزم المغناطيسي النووي معدوماً . الهاملتونيان لذرة في غياب الحقل سيتضمن بالإضافة للحد T_1 ، T_2 حد آخر هو T_3 يترجم التأثير المتبادل بين الكترونات ــ نواة . في هذه الفقرة سندرس فقط التأثير المتبادل بين الفوق ناعم المغناطيسي $A'IJ$ وسنهمل المفعول النظري وكذلك انزياح رباعي القطب .

٧ — ٦ — ١ — الإضطراب W المعتمد على الحقل المغناطيسي :

La perturbation W depndant du chramp magetique

بأخذ بعين الإعتبار الإرتباط بين العزم المغناطيسي النووي μ_N والحقل المغناطيسي فإن :

$$W = \beta (\hat{L} + 2\hat{S}) - \mu_N B .$$

لكــن :

$$\mu_N = g_I \beta I$$

$$W = \beta (\hat{L} + 2 \hat{S} - g_I I) B = \beta (\hat{L}_z + 2 S_z - g_I I_z) B \qquad (6)$$

الإشارة (—) أمام g_I ناتجة عن التسمية المحددة في الفقرة السابقة .

في الإرتباط L — S حيث $(T_1 > T_2)$ ، فإن الحد T_3 يؤدي إلى انزياح في الطاقة أصغر بكثير من الحد T_2 . حسب شدة الحقل المغناطيسي المطبق يجب أن نميز الحالات التالـــية :

a) $T_1 > T_2 > T_3 > W$ ستعتبر W كإضطراب نطبقه على حلول الهاملتونيان :

$$H = H_o + T_1 + T_2 + T_3$$

في هذه الحالة نكون ضمن حقول مغناطيسية ضعيفة جداً .

b) $T_1 > T_2 > W > T_3$ يطبق الإضطراب على $H_o + T_1 + T_2$ ثم عـــلى الحاصل بتطبيق الإضطراب T_3 في هـــذه الحالة نكون ضمن شروط فك الإرتباط IJ deconplage أو يسمى مفعول باك غودسمت Back - Godsmit .

c) $T_1 > W > T_2 > T_3$ في هذه الحالة فإن مفعول باشن باك يجب أن يكمل تصحيحات تترجم T_3 .

٧ — ٦ — ٢ — حالة حقول ضعيفة : مفعول زيمان :

Casdes change faibles ; effect Zeaman

تصحيحات الطاقة التي يجب إدخالها على E^o_F تعطى بعناصر القطرية للمصفوفة W والذي

يتبادل مع F_z أي بـ :

$$< E^o_F , F , m_F |W| E^o_F , F , m'_F >$$

حيث M_F العدد الكمي الممثل لمسقط العزم الزاوي F على الإتجاه oz ، بتطبيق نظرية wigner - eckart .

$$< E^o_F , F , m_F | \hat{L}_z + 2 \hat{S}_z - g_I I_z | E^o_F , F , m'_F > =$$

$$= g < E^o_F , F , m_F | F_z | E^o_F , F , m'_F >$$

$$= g \, m_F \cdot \delta_{m_F m'_F}$$

للحصول على قيمة g نقوم بالتالي :

$$< E^o_F , F , m_F | L_z + 2S_z | E^o_F , F , m'_F > = g_J < E^o_F , F , m_F | J_z | E^o_F , F , m'_F >$$

كما رأينا سابقاً نجد :

$$g_J = 1 + \frac{J (J + 1) + S (S + 1) - L (L + 1)}{2 J (J + 1)}$$

كذلك فإن :

$$< E^o_F , F , m_F | J_z | E^o_F , F , m'_F > = a < E^o_F , F , m_F | F_z | E^o_F , F , m'_F >$$

إن حساب القيمة المتوسطة لـ $J\bar{F}$ تعطي :

$$a = \frac{F (F + 1) + J (J + 1) - I (I + 1)}{2 F (F + 1)}$$

باستخدام القيمة المتوسطة للمؤثر IF نحصل على عناصر

$$< E^o_F , F , m_F | I_z | E^o_F \, F , m'_F > = b < E^o_F , F , m_F | F_z | E^o_F , F , m'_F >$$

$$= 1 - a$$

حيث :

$$b = \frac{F (F + 1) + I (I + 1) - J (J + 1)}{2 F (F + 1)}$$

أخيراً نجد :

$$< E^o{}_F, F, m_F | \hat{L}_z + 2\,\hat{S}_z - g_I\, I_z |\; E^o{}_F, F, m'_F > \; =$$

$$= (a\, g_J - b\, g_I) < E^o{}_F, F, m_F | F_z | E^o{}_F\,,\, F\,,\, m'_F >$$

أي أن :

$$g = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} - g_I \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2\,F(F+1)}$$

تصحيح الطاقة من المرتبة الأولى سيكتب إذاً :

$$\Delta E = g\, m_F \,.\, \beta \,.\, B \,.$$

الشكل (٧ — ١٠) يعطي تحليل زيمان لمختلف المستويات الفوق الناعمة المطابقة للحدود الطيفية $^3P_2\,,\,^3P_1\,,\,^3P_0$ من أجل $I = \frac{1}{2}$.

ملاحظة (١) :

في $g_I \sim 10^{-3}$ أغلب الحالات إذاً يمكن أن نكتب :

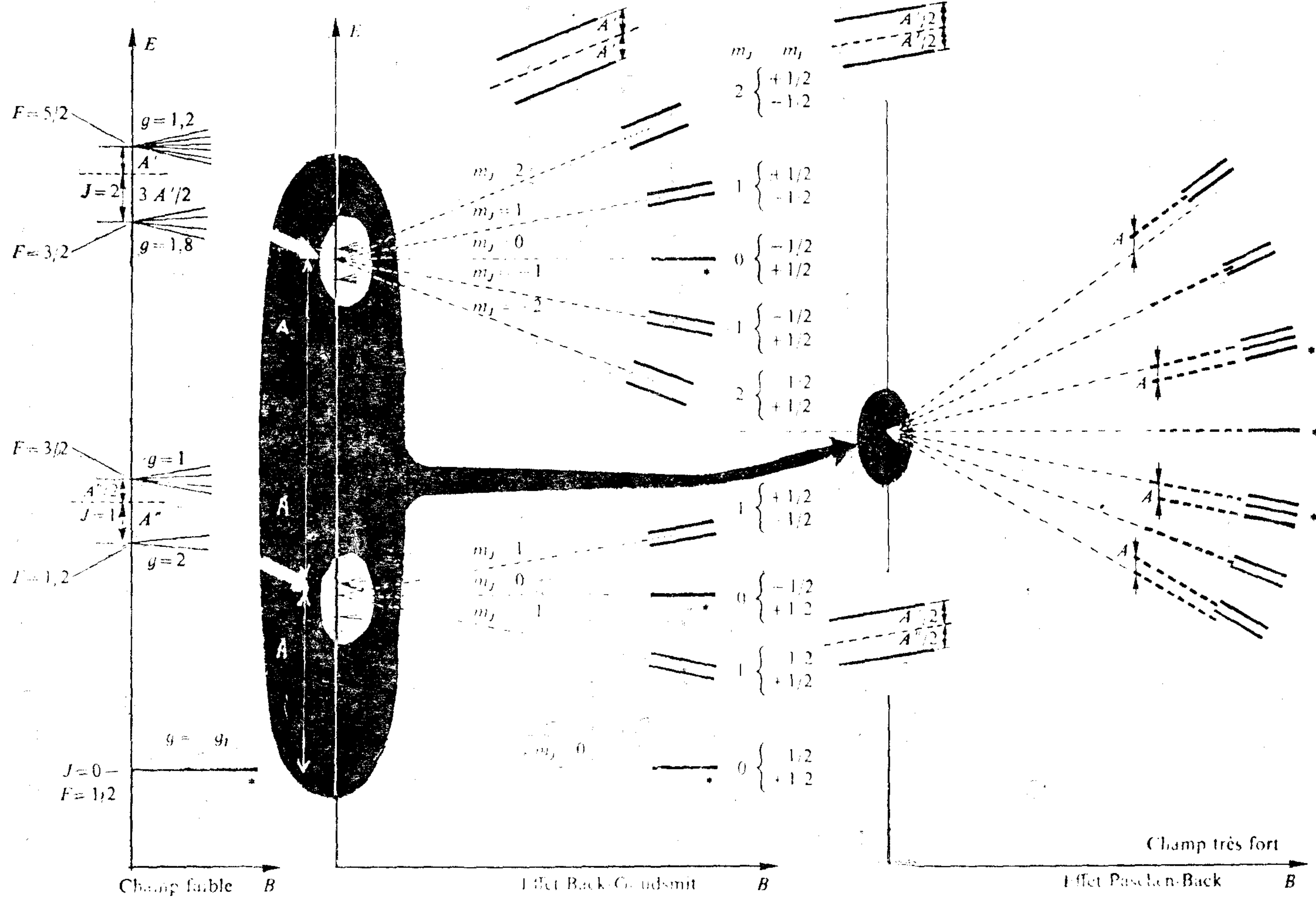
$$g \approx \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2\,F\,(F+1)}\; g_J$$

ملاحظة (٢) :

يمكن أن تأخذ g قيمة موجبة أو سالبة حسب القيم العددية لـ F و I و J . إن القيمة السالبة لـ g تطابق حالة العزم الحركي الكلي σ_F والعزم σ_F مغناطيسي في اتجاه واحد .

والشكل (٧ — ١٠) يعطي مخطط سويات الطاقة كتابع للحقل المغناطيسي في الحالة الخاصة $I = \frac{1}{2}$.

حيث الخطوط المشار إليها بنجمه * تمثل سويتين منفصلتين لكن قريبتين جداً من بعضهما البعض وغير قابلتين للفصل في السلم المستخدم .



E
F = 5/2
g = 1,2
A'
J = 2
3 A'/2
F = 3/2
g = 1,8
F = 3/2
g = 1
A''/2
J = 1
A''
g = 2
J = 0
F = 1/2
Champ faible
B
E
A
Effet Back-Goudsmit
B
Champ très fort
Effet Paschen-Back
B

٧ – ٦ – ٣ – مفعول باك – غودسميت في الحقل القوي :

effect Back - Goudsmite en champ fort

لنعتبر الآن الحالة التي يكون فيها $W > T_3$ ، ولنطبق في البداية الإضطراب W على حل الهاملتونيان $H_o + T_1 + T_2$ ، وبما أنـــه لايدخل بشكل ضمني فيجب عـــلينا أن نأخذ بعين الإعتبار في وصف حالة السبين النووي :

كل مستوي إذاً مميز بالقيم I و J ، ولاتدخل أي طاقة ارتباط بين I و J ومرتبة التوالد هي $(2J + 1)(2I + 1)$ ، تتم الدراسة في التمثيل E_J, J, m_J, I, m_I . وتكون مشابهة تماماً لمفعول باشن – باك ، حيث يمكننا بسهولة أن نصل إلى تصحيح الطاقة :

$$\Delta E = (m_J g_J - m_I g_I) \beta . B .$$

والشكل (١٠) يعطي مثال عن إحدى الحالات حيث الخطوط المنقطة تعطي تصحيح الطاقة السابق إذا أهملنا $m_I g_I$ أمام $m_J g_J$ فإننا نحصل على نفس مخطط الطاقة لذرة في حقل ضعيف وبدون سبين نووي . الكن يجب أن لاننسى أن كل خط في هذه الخطوط المنقطة تمثل بالحقيقة $(2I + 1)$ خط متجاورة ومميزة مطابقـــة لمختلف قيم m_I لنطبق الآن الإضطراب :

$$T_3 = A' I . J$$

تطبق على المستويات الغير متوالدة وتعطي إنزياح في الطاقة مساوي إلى القيمة المتوسطة لـ T_3 والمساوية إلى :

$$< T_3 > = A' m_I m_J$$

وبالتالي يكون تصحيح الطاقة الكلي الذي يجب إضافته إلى $E^o{}_J$:

$$\Delta E = (m_J g_I - m_I g_I) \beta B + A' m_I m_J$$

٧ – ٦ –. ٤ – حالة حقول قوية جداً : Cas des champs trés forts

هي الحالة التي يكون فيها $T_1 > W > T_2 > T_3$ أي في حالة شروط مفعول باشن باك لذرة بدون سبين نووي .

إن الدراسة التجريبية هي ذات فائدة صغيرة جداً بالقياس مع الحالات السابقة والشكل (٧ — ١٠) يعطي مخطط الطاقة كمياً حيث الخطوط المنقطة تمثل مستويات الطاقة في غياب الحقل المغناطيسي والخطوط المستمرة تعطي مستويات الطاقة مع الأخذ بعين الإعتبار الحد T_3 .

٧ — ٧ — مخططات الطاقة في مناطق الحقول المتوسطة : العزوم المغناطيسية الفعالة :

Diagrammesd' energie dans les règions de champ interme diaire - Moments magnetiques effectifs

لقد كانت الدراسة السابقة محدودة في حالة الحقل الضعيف ، الحقل القوي لكن في حالات ذرات ذات سبين نووي فإن البنيات الفوق ناعمة تكون ضعيفة جداً ، مرتبة بعض الميغاسيكل / ثانية ، وبين العشرات الأاوف الميغاسيكل / ثانية ، مع عامل لانده $g = 1$ فإن فرق الطاقة بين مستويين جزيئين لزيمان متعاقبان هو 1,4 MHz على غوص ، ومن المحتمل جداً أنه ضمن شروط الحقل المغناطيسي فإن التقاريب السابقة يمكن أن تتحقق ، والعديد من التجارب في علم الطيوف ذات الترددات الراديوية تمت ضمن شـــروط الحقل المتوسط (ما بين) ، إذاً يجب تطبيـــق الإضطراب $W + T_3$ على حلول $H_o + T_1 + T_2$.

كما رأينا سابقاً فإن الحلول يجب أن يُعـبر عنها كتابع لـ $m_F = m_I + m_J$ باعتبار أن الكمية المحفوظة مهماكان الحقل هي العزم الحركي الكلي F .

الحل تحليلياً غير ممكن وعددياً فقط يتم الحصول عليه ، إلا أنه في الحالة الخاصة حيث J أو I مساوياً ½ يمكن إيجاد حل تحليلي . لنحدد هذه العلاقة من أجل مستوي $J = ½$ ، I تأخذ أي قيمة :

لندعو $E (F , m_F)$ الطاقة ضمن الحقل B لذرة ذات عزم حركي كلي F ، ومميزة بالعدد

$$m_F = m_I + m_J$$

E_o الطاقة المحسوبة بدون الأخذ بعين الإعتبار للبنية الناعمة . أخيراً لندخل بدل الحقل المغناطيسي B البارامتر (المتحول) χ :

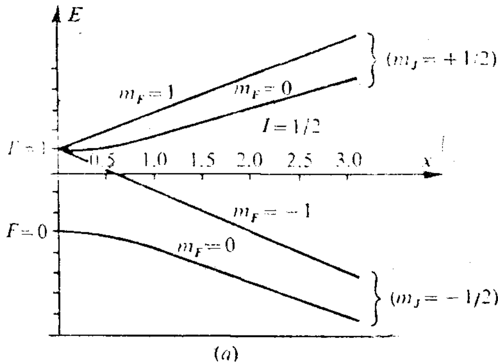
$$\chi = \frac{2\,(g_I + g_J)\,\beta\,B}{(2I+1)A'} = (g_J + g_I)\,\frac{\beta\,B}{\delta w}$$

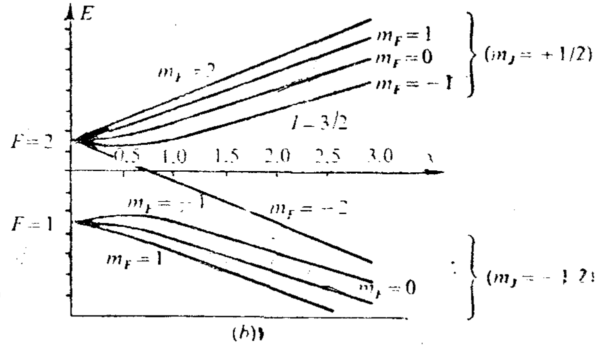
(وذلك بتسمية $Sw = (2I+1)/(2)A'$ فرق الطاقة بين المستويات $F = I \mp ½$ في حقـــل معدوم) .

وبالتالي تكتب العلاقة (علاقة Breit – Rabi) :

$$E\,(F,m_F) - E_o = -\frac{A'}{4} - g_I\,m_F\,\beta\,B \mp \frac{(2I+1)\,A'}{4}\sqrt{1 + \frac{4m_F}{2I+1}\,\chi + \chi^2}$$

الإشارة موجبة مطابقة للحالة $F = I + ½$ والإشارة سالبة من أجل $F = I - ½$ ، عندما يكون الحقل المغناطيسي ضعيف ($\chi < 1$) وعندما يكون قوي ($\chi > 1$)وإشارة $\mp$ المختارة هـــي إشارة العدد الكمي m_J ، تسمح هذه العلاقات بإقامـــة الحسابات العددية لمخططات زيمان ، والشكل (٧ ــ ١١) يعطي أمثلة على ذلك .





تحلل بوجود حقل مغناطيسي للسوية $J = ½$ مع $I = ½$ (a) , $I = 3/2$ (b)
الإحداثيات متناسبه مع الحقل المغناطيسي ومقاسه مع المعامل χ المعرف اعلاه .

شكل (٧ ــ ١١)



الفصل الثامن

نظرية الاشعاع

٨ — ١ — مقدمـــــة :

يقسم نظري الطيوف الذرية إلى جزئين : جزء يبحث في طاقة السويات الموافق للحالات المختلفة والجزء الآخر يبحث في آلية الإصدار حيث يتم امتصاص أو أصدار الخطوط الطيفيه من خلال الإنتقال بين الحالات . وفي هذا الفصل سنعرض النظريات العامة لآلية الإشعاع ويمكن معالجة نظرية الإشعاع باستخـــدام النظرية الكهرطيسية لماكسويل مع أدخال بعض التعديلات وذلك باستخدام ميكانيك الكم والتي يقال عنها نظرية الإلكترو ديناميك الكمي .

٨ — ١ — ١ — احتمالات الإنتقالات :

يتم إصدار ضوء عندما تنتقل ذرة من حالة عليا إلى حالة دنيا (قفزه كميه) . وكذلك يتم الإمتصاص عندما يتم الإنتقال بوجود فعل حقل إشعاع على الذرة . والآن لتكن ذرة ما هي في الحالة المثارة j وحسب اينشتاين يمكن أن نرفق هذه الذرة بقيمة احتمالية بواحدة الزمن $A(j, i)$ لحدوث انتقال تلقائي مع اصدار إشعاع ذو عدد موجي مساوي إلى $(E_j - E_i) / hc$.

فإذا كان $N(j)$ هو عدد الذرات عند السويه j فيكون :

$$\frac{dN(j)}{dt} = - \left[\sum_i A(j, i) \right] N(j) \qquad (٨ - ١)$$

حيث المجموع هو على جميع الحالات ذات الطاقة الأولى فإذا كان $\tau(j)$ هو العمر الوسطي للسويه j وهو عبارة عن الزمن المتوسط الذي تبقى خلاله الذرة مثارة أي :

$$\frac{1}{\tau(j)} = \sum_{i} A(j, i) \qquad (٨ - ٢)$$

فإن العلاقة (١) تصبح بعد المكامله .

$$N(j) = N_o(j)\, e^{-t/\tau(j)} \qquad (٨ - ٣)$$

كذلك يمكن ارفاق الذرة بمعاملين احتماليين يمثلان فعالية حقل الإشعاع في تسبب الإنتقال . حيث يفرض أن يكون حقل الإشعاع متماثل المناحي Isotropic وغير مستقطب وله طاقة طيفية $\rho(\sigma)\, d\sigma$.

إذا كانت k هي سوية اعلى من j (ليست بالضرورة مثارة) عندئذ فالحقل سينتج انتقالات من j إلى k وإمتصاص الكمية :

$$N(j)\, B(j, h)\, \rho(\sigma)$$

حيث σ العدد الموجي الموافق للإنتقال . كذلك فالإشعاع يحدث أو يحرض آلية اصدار من k إلى A بنسبة :

$$N(k)\, B(k, j)\, \rho(\sigma)$$

المعاملات B , A تمثل التأثير المتبادل للذرة مع حقل الإشعاع ويكون لهما نفس القيم المقاسه إذا كان هناك توازن ترموديناميكي . ولنوجد الآن العلاقة بين A و B .

a — يعطى العدد النسبي للذرات في السويات المختلفة بتوزع ماكسويل — بولتزمان

$$N(j) = g(j)\, e^{-E_j/kT} \qquad (٨ - ٤)$$

حيث $g(j)$ هو الوزن الإحصائي للسويه j .

b — تعطى كثافة الإشعاع بعلاقه بلانك

$$\rho(\sigma) = h c \sigma \frac{8 \pi \sigma^2}{e^{hc\sigma / kT} - 1} \qquad (٨ - ٥)$$

وحسب نظرية الإشعاع لديراك فانه يمكن كتابة العلاقة :

$$N(j) B(j, k) \rho(\sigma) = N(k) [A(k, j) + B(k, j) \rho(\sigma)] \qquad (٨ - ٦)$$

وأيضاً يمكن أن نربط معامل الإمتصاص التلقائي بمعامل الإصدار المحدث بالعلاقة التالية :

$$g(j) B(j, k) = g(k) B(k, j)$$

$$A(k, j) = 8 \pi h c \sigma^3 B(k, j) \qquad (٨ - ٧)$$

باستخدام العلاقة الأخيرة فالنسبة الكلية لآلية الإصدار يمكن أن تكتب بالشكل :

$$N(k) A(k, j) [n(\sigma) + 1] \qquad (٨ - ٨)$$

حيث $n(\sigma) = \rho(\sigma) / 8 \pi h c \sigma^3$

تجدر الإشارة هنا إلى أن الإصدار القسري (المحرض) لايختلف فقط عن الإصدار التلقائي بطبيعة العمليات الإشعاعية المؤدية إلى كل منهما فحسب بل وبآلية الإنتشار أيضاً فبينما ينتشر الإشعاع في كل اتجاه ، نرى أن الإشعاع القسري ينتشر في اتجاه الإشعاع الساقط على الجسيمه فقط ، أي في اتجاه الإشعاع المحرض كما أنه يتطابق باستقطابه مع استقطاب الإشعاع المحرض .

بالتفصنل فإنه احتمال الإنتقال متناسب مع مربع عناصر مصفوفة التأثير المتبادل بين الحقل والمادة .

٨ — ٢ — النظرية الكهرمغناطيسية الكلاسيكية :

يمكن اعتبار الإشعاع كتدفق طاقة خاصة وهذا خاضع لعلاقات ماكسويل . وفي هذا يكون لدينا حقل سلمي ρ عبارة عن كثافة شحن كهربائية في وحدات كهربائية ساكنه وليكن I شعاع الحقل كثافة التيار في واحدات كهربائية ساكنه يرتبط الحقلان بالعلاقة التالية :

$$\mathrm{div}\,\mathbf{I} + \frac{1}{c}\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \qquad (٨ - ٩)$$

وكذلك :

$$\mathrm{div}\,\mathbf{H} = 0 \qquad (٨ - ١٠ - أ)$$

$$\mathrm{curl}\,\vec{\varepsilon} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = 0 \qquad (٨ - ١٠ ب)$$

$$\mathrm{div}\,\vec{\varepsilon} = 4\pi\rho \qquad (٨ - ١٠ ج)$$

$$\mathrm{curl}\,\mathbf{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{\varepsilon}}{\partial t} = 4\pi\mathbf{I} \qquad (٨ - ١٠ - د)$$

فإذا استخدمنا الكمون السلمي φ وشعاع الكمون $\mathbf{A}$ واللذان يحققان العلاقات التالية :

$$-\Delta\varphi + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 4\pi\rho$$

$$-\Delta\mathbf{A} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 4\pi\mathbf{I} \qquad (٨ - ١١)$$

$$\mathrm{div}\,\mathbf{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$$

يمكن ايجاد $\vec{\varepsilon}$ و $\mathbf{H}$ من العلاقات (٨ - ١١)

$$\vec{\varepsilon} = -\mathrm{grad}\,\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

(٨ - ١٢)

$$\mathbf{H} = \mathrm{curl}\,\mathbf{A}$$

والحل للكمون السلمي يكتب بالشكل :

$$\varphi(x', \varphi', z', t') = \int \frac{\rho(x, y, z, t)}{\mathbf{R}}\,dx\,dy\,dz \qquad (٨ - ١٣)$$

$$t = t' - \frac{R}{c}$$

R هي المسافة بين عنصر الحجم dx dy dz والنقطة x' y' z' . وهـــذا معروف بكمون التأخير .

لتطوير النظرية الكلاسيكية للإشعاع بشكليه مناسبه لإستخدام النظرية الكوانتيه يجب نشر علاقة كمون التأخير وذلك بفرض أن ρ و I يتغيرا بصورة توافقيه مع الزمن . أي بعد اعتبار

$$\rho(x, y, z, t) = \rho(x, y, z)\, e^{2\pi i\nu t}$$

$$\rho(t) = \mathrm{Re}\{\rho\, e^{2\pi i\nu t}\}$$

$$\mathbf{I}(t) = \mathrm{Re}\{\mathbf{I}\, e^{2\pi i\nu t}\} \qquad (\text{٨ — ١٤})$$

حيث I شعاع ثنائي (ذو شكل $I_r + i I_i$) يمكن إذاً كتابة معادلة الإستمرار بالشكل :

$$\mathrm{div}\,\mathbf{I} + i\,k\,\rho = 0 \qquad (\text{٨ — ١٥})$$

حيث : $k = 2\pi\,\nu/c = 2\pi\,\sigma$

٨ — ٣ — شعاع ثنائي قطب مهتز :

A — فرضيات :

يشكل ثنائي القطب من الشحنة Q+ والشحنة Q— متوضعتان عنـــد طرفي عنصر خطي I محمول على المحور oz شكل (٨ — ١ —أ) . نفرض أن الشحنتين تشغلان أمكنه ثابته لكن قيمهم تتغير خلال الزمن ولتأمين انحفاظ الشحن يجب أن نفرض أن العنصر الخطي I سيمر فيه كثافة تيار

$$I = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{1}{P}\,\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{P}\,P'(t)$$

فإذا دعونا P القيمة الجبرية على المحور oz لعزم ثنائي القطب الكهربائي $P = Q\,I$ و P' مشتقه بالنسبة للزمن . والمقصود ثنائي قطب مهتز أي :

$$P = P_o e^{i\omega t}$$

لهذه المسألة ثلاثة فوائد :

١ – تؤدي إلى حسابات نسبياً سهله .

٢ – تسمح بوصف وبصورة تامه عمل الهوائيات في الإنتشار الراديوي .

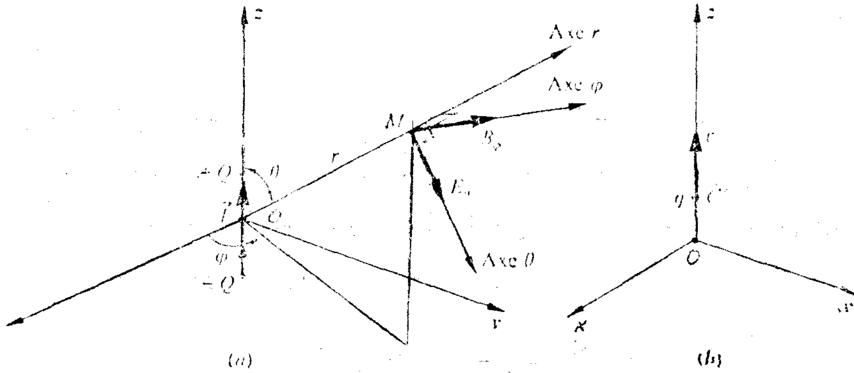
٣ – تطبق كتقريب أولي في حالة الشحنة المعزولة c ذات القيم q الثابتة والمتحركة بسرعة $v = dz/dt$ غير نسبيه شكل (٨ – ١ – ب) . يكفي إذاً فرض أن $P = q z$. الحساب التام في حالة شحنة معزولة متحركة يمكن أن يعطى انطلاقاً من كمون ليnارد وفيشرت إلا أنه صعب ويحوي العديد من الحدود التصحيحيه كحد لـ v / c .

B – الكمونات المتأخره :

نحسب هذه الكمونات في النقطة M في الإحداثيات (r , θ , φ) شكل (٨ – ١ أ)

١) – الكمون الشعاعي :

$$\mathbf{A}(M , t) = \frac{\mu_0}{4\pi k} \frac{I(t - r/c)}{r} \mathbf{I} = \frac{\mu_0}{4\pi k} \frac{1}{r} \mathbf{P}'(t - r/c)$$



شكل (٨ – ١)

ويمكن أن يكتب باتجاه oz بالشكل أي مركبه على oz

$$A_z(M,t) = \frac{\mu_o}{4\pi k} \frac{1}{r} P'(t - r/c)$$

٢ ـ الكمون السلمي يمكن الحصول عليه بصورة أسهل من شرط لورنتز :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{k}{\varepsilon_o \mu_o} \text{div } \mathbf{A} = -\frac{k}{\varepsilon_o \mu_o} \frac{\partial A_z}{\partial z} = -\frac{k}{\varepsilon_o \mu_o} \cos\theta \frac{\partial A_z}{\partial t}$$

مع الأخذ بعين الاعتبار لكون A_z يعتمد على r وذلك من الحد $1/r$ والحد $P(t - r/c)$ ، ثم بالمكامله بالنسبة للزمن يصبح الكمون

$$V(M,t) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cos\theta \left[\frac{1}{r^2} P(t - r/c) + \frac{1}{rc} P'(t - r/c) \right.$$

٢ ـ الحقول المشعة :

يتم الحصول على الحقول باستخدام العلاقتين التاليتين :

$$\mathbf{E} = -\,\mathbf{grad}\ \mathbf{V} - \frac{1}{k} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \text{و} \quad \mathbf{B} = \mathbf{rot}\ \mathbf{A}$$

والمركبات في الإحداثيات الكروية تكون :

$$E_r(M,t) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cos\theta \left[\frac{2}{r^3} P(t - r/c) + \frac{2}{r^2 c} P'(t - r/c) \right]$$

$$E_\theta(M,t) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \sin\theta \left[\frac{1}{r^3} P(t - r/c) + \frac{1}{r^2 c} P'(t - r/c) + \frac{1}{rc^2} P''(t - r/c) \right]$$

$$E_\varphi(M,t) = 0$$

$$B_r(M,t) = 0$$

$$B_\theta(M,t) = 0$$

$$B_\varphi(M,t) = \frac{\mu_o}{4\pi k} \sin\theta \left[\frac{1}{r^2} P'(t - r/c) + \frac{1}{rc^2} P''(t - r/c) \right]$$

على مسافة r بصورة كبيرة فانه تكون الحدود التي يوجد فيها الحد $1/r$ هي المائدة هذه الحدود متناسبه مع P'' المشتق الثاني لعزم ثنائي القطب الكهربائي أي في حالة

شحنة معزولة متناسب مع تسارعها .

$$a = \frac{d^2z}{dt^2}$$

في حالة الجيبه ندخل القيم العقديه

$$P''(t) = -\omega^2 P \quad \text{و} \quad P'(t) = i\,\omega\, P \quad \text{و} \quad P(t) = P^o e^{i\omega t}$$

ومنه نجد أن الحدود $1/r$ تكون سائده عندما

$$r >> \frac{c}{\omega} = \lambda / 2\pi$$

(حيث λ طول الموجه الموافق للنبضه ω) . مع الأخذ بعين الاعتبار للشرط السابق ، يمكن أن نكتب الحقول المشعه على مسافة كبيرة بالشكل :

$$E_r = 0$$

$$E_\theta \approx \frac{1}{4\pi\ \varepsilon_o} \frac{\sin\theta}{r\,c^2} P''(t - r/_c) = -\frac{1}{4\pi\ \varepsilon_o} \frac{\sin\ \theta}{r} \frac{\omega^2}{c^2} P_o\, e^{i\omega t}\, e^{-i(\omega/c)r}$$

$$E_\varphi = 0$$

$$B_r = 0$$

$$B_\theta = 0$$

$$B_\varphi \approx \frac{k}{c} E_\theta$$

يمكن التأكد من أن الحقول في النقطة M مشابهه لحقول موجه مستوية تنتشر في اتجاه الشعاع r والحد $e^{-i(\omega/c)r}$ يمثل فرق الطور الناتج عن الإنتشار .

ملاحظة :

يمكن أن نبين بأنه نفس العلاقات قابله للتطبيق في حالة التقريب الغير نسبي $(v << c)$ أو في حالة شحنة معزولة بحركة (مستقيمة أو غير دورية) ، بشرط أن نأخذ كمبدأ وكمحور oz وضع الشحنة واتجاه شعاع تسارعها a في اللحظة $(t - r/_c)$. يكفي إذاً كتابة :

$$P''(t - \frac{r}{c}) = qa(t - \frac{r}{c})$$

يتم اصدار الحقل المشع (ذو السعه ½ ، نسبياً مهم عند مسافة كبيرة) في كل مرة يكون للشحنة الكهربائية شعاع تسارع . هذه هي حالة الكترونات ذات طاقة عالية مفرمله بصورة مفاجئه بصدمها بالـــوح معدني (bremsstrahlung) . وهي أيضاً حالة الكترونات ذات سرعة كبيرة تجد نفسها في حركة دائرية منتظمة في حقل مغناطيسي (اشعاع (Synchrotron) .

D — الإستطاعة الكلية المشعة :

نحصل على الإستطاعة الكلية P المرسله في كل الفضاء بحساب التدفق الخارج عبر كرة Σ (ذات نصف قطر r كبير جداً) ذات شعاع Poynting

$$\frac{k}{\mu_o} \mathbf{E} \wedge \mathbf{B} \approx \frac{k}{\mu_o} E_\theta B_\varphi = \varepsilon_o c E^2_\theta \frac{\mathbf{r}}{|r|}$$

هذا الشعاع متعامد مع عنصر السطح dS في كل نقطة من نقاط الكرة Σ :

$$dS = r^2 \sin\theta \, d\theta \, . \, d\varphi$$

وموجه نحو الخارج بحيث يكون :

$$P = \iint_{\Sigma} \varepsilon_o c E^2_\theta r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi =$$

$$\frac{1}{16\pi^2 \varepsilon_o c^3} \left[P''(t - \frac{r}{c}) \right]^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta$$

إن جداء التكاملين مساوي إلى $8\pi/3$ نعوض فنحصل على :

$$P = \frac{1}{6\pi \varepsilon_o c^3} P'' = \frac{1}{6\pi \varepsilon_o c^3} \omega^4 P^2 = \frac{1}{6\pi \varepsilon_o c^3} q^2 a^2$$

فإذا عوضنا $P'' = -\omega^2 P$ حالة ثنائي قطب مهتز

وإذا $P'' = qa$ حالة شحنة q معزولة ذات تسارع a . نلاحظ أن الإستطاعة المحسوبه مستقله عن r الكرة .

٨ – ٤ – تطبيق في حالة الكترون مرتبط بصورة مرنه :

٨ – ٤ – ١ – تخامد الإهتزازات الحرة :

تستخدم النظرية الكلاسيكية للإشعاع بصورة أساسة النتائج التي أوردنا ذكرها سابقاً على ثاني القطب وسنوضح بعض هذه المفاهيم الأساسية . لذلك سنفرض الكترون في ذرة حيث موضعه معرف بشعاع r مرتبط بقوة مرنه متناسبة مع r (نموذج طومسون) .

$$\mathbf{f} = -k\,\mathbf{r}$$

اذا أبعد مثل هذا الإلكترون عن وضع توازنه فسيقوم بحركة اهتزازية لحظيه أو بحركة اهتزازية حرة مرفق بـ :

$$\omega_o = \sqrt{\frac{K}{m}} \qquad m \text{ كتلة الإلكترون}$$

وللبساطة سنأخذ حالة الحركة الخطية ببعد واحد :

$$z = z_o\, e^{i\omega_o t}$$

هذا الإلكترون ذو الحركة المتسارعة يولد موجة الكترومغناطيسية تكون تابعه لتسارعه $a = dz^2 / dt^2$ والذي يحمل طاقـة إلى اللانهاية بصورة دائمـة . مع الأخذ بعين الاعتبار لنتائج الفقرة السابقة يمكننا أن نحسب القيمة المتوسطه خلال الزمن الإستطاعة المحموله بواسطة الموجة .

$$\bar{P} = \frac{1}{6\pi\,\varepsilon_o\,c^3}\, q^2\, \omega_o^4\, \bar{z^2} = \frac{1}{6\pi\,\varepsilon^o\,c^3}\, q^2\, \omega_o^4\, \frac{z_o^2}{2}$$

ونعلم من ناحية أخرى الطاقة المخزنة من قبل هزاز ذو كتلة m ونبض ω_o هي :

$$W = \tfrac{1}{2}\, m\, \omega_o^2\, z_o^2$$

وللحفاظ على مبدأ انحفاظ الطاقة يجب أن تنخفض سعة الإهتزازات z_o بصورة بطيئه خلال الزمن بحيث يكون انخفاض الطاقة W يُعوض بصورة تامه بالطاقة المحمولة من قبل الموجه :

$$\frac{dW}{dt} = -\overline{P} = -\frac{1}{6\pi\varepsilon_o c^3} q^2 \omega_o^4 \frac{z_o^2}{2} = -\frac{q^2 \omega_o^2}{6\pi \varepsilon_o c^3 m} W$$

أي أن الطاقة W تخضع للمعادلة التفاضلية :

$$\frac{1}{W}\frac{dW}{dt} = -\frac{q^2 \omega_o^2}{6\pi\varepsilon_o c^3 m} = -\frac{1}{\tau}$$

باجراء التكامل نجد ان الطاقة متناقصه بشكل أسي :

$$W = W_o e^{-t/\tau}$$

بأخذ الجذر التربيعي للطاقة نحصل على السعة

$$z_o = c\, e^{-t/2\tau}$$

السعة تتناقص مع ضعف ثابتة الزمن . أخيراً فان الحركة الإهتزازية عملياً ستضعف خلال فترة زمنية من مرتبة τ وهذا الزمن τ يسمى فترة حياة الألإهتزاز .

إن المعادلة التفاضلية للحركة الإهتزازية الحرة هي :

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \gamma\frac{dz}{dt} + \omega_o^2 z = 0$$

وحلها من الشكل :

$$z = c\exp\left[\left(-\gamma/2 \pm \sqrt{\frac{\gamma^2}{2} - \omega_o^2}\right)t\right] \approx c\exp\left[\left(-\frac{\gamma}{2} \mp i\omega_o\right)t\right]$$

إذا كان $\omega >> \gamma$ وحيث $\gamma = 1/\tau$ وهذا يتوافق مع الدراسة السابقه .

٨ — ٥ — الإهتزازات المجبرة لإلكترون بصورة مرنه مرتبط :

A — الحركة المستقرة للإلكترونات :

المعادلة التفاضلية السابقة هي نفسها بالنسبة للإحداثيات الثلاثة أي يمكن أن نكتبها بالنسبة للشعاع $\mathbf{r}$ المعرف لموضع الإلكترون في الفضاء .

عندما يخضع الإلكترون لتأثير حقل كهربائي جيبي خارجي

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_o\, e^{i\omega t}$$

ذو اتجاه ثابت ونبض ω مميز عن ω_o فالمعادلة التفاضلية لحركته تصبح :

$$\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \omega^2_o\, \mathbf{r} = \frac{q}{m}\, \mathbf{E} = \frac{q}{m}\, \mathbf{E}_o \,.\, e^{i\omega t}$$

ومنها نجد الحل بنظام مستمر

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\omega_o{}^2 - \omega^3 + i\,\omega\,\gamma}\, \frac{q}{m}\, \mathbf{E}_o\, e^{i\omega t} = \frac{q}{m}\, \frac{1}{\omega_o{}^2 - \omega^2 + i\,\omega\,\gamma}\, \mathbf{E}$$

إذا انتشرت الموجة الكهرمغناطيسية ذات النبض ω في وسط معدني يحتوي على Nالكترون بواحدة الحجم (بصورة مرنه مرتبطة ونفس النبض الخاص ω_o) ، يظهر في هذا الوسط كثافة تيار $\mathbf{J}$ مهتز بحيث :

$$\mathbf{J} = \mathrm{N}q\, \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathrm{N}q^2}{m}\, \frac{1}{\omega_o{}^2 - \omega^2 + i\,\omega\gamma}\, \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

B — قرينة عقدية ومعادل الإمتصاص

علاقة ماكسويل — أمبير

$$\mathbf{rot\ B} = \frac{\mu_o}{\mathbf{K}} \left[\, \varepsilon_o \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{J}\, \right]$$

تكتب مع الأخذ بعين الاعتبار لحركة الإلكترونات

$$\text{Rot } \mathbf{B} = \frac{\mu_o}{k} \varepsilon_o \left[1 + \frac{Nq^2}{m \varepsilon_o} \frac{1}{\omega_o^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \right] \frac{\partial E}{\partial t} \right] =$$

$$\frac{\mu_o}{k} \varepsilon_o \varepsilon_r \frac{\partial E}{\partial t}$$

إذا فرضنا أن :

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{Nq^2}{m\varepsilon_o} \frac{1}{\omega_o^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}$$

بهذه الطريقة وضعنا معادلة مكسويل – أمبير بشكل مكافيء لمعادلة ماكسويل – أمبير التي توصف وسط عازل ذو ثابته عزل كهربائي ε_r . وبالتالي لابد من ادخال قرنية الإنعكاس العقدية $n - ik$ بالشكل :

$$\varepsilon_r = (n - ik)^2 = n^2 - k^2 - 2ink$$

فإذا حدينا أنفسنا في التقريب :

– الجزء الحقيقي للقرنية $n \approx 1$

– الجزء التخيلي للقرنية $k << 1$

بإجراء عملية التطابق للجزئين الحقيقي والتخيلي لـ ε_r نجد :

القرنية الحقيقية :

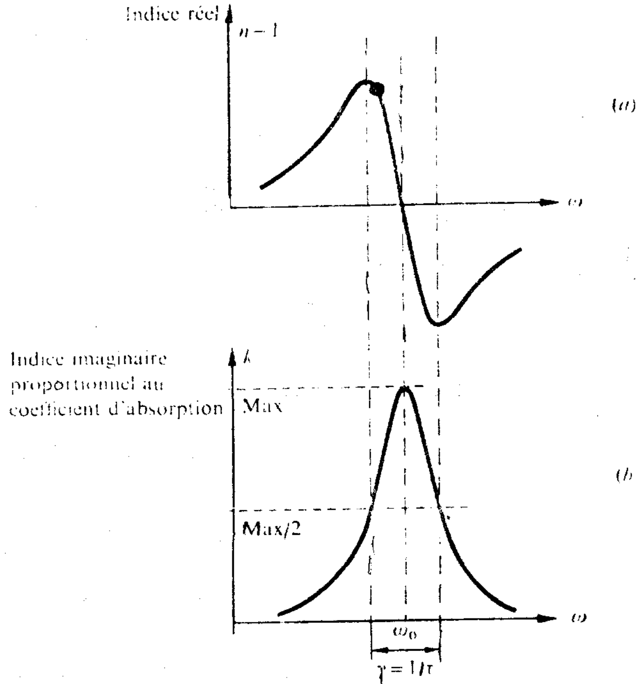
$$n = 1 + \frac{Nq^2}{2m\varepsilon_o} \frac{\omega_o^2 - \omega^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}$$

القرنية العقدية :

$$k = \frac{Nq^2}{2m\varepsilon_o} \frac{\omega\gamma}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}$$

والشكلين (٨ – ٢ أ و ٨ – ٢ – ب) يمثلان على التوالي تغيرات n و k كتابع لـ ω بالنسبة للموجه الكهرمغناطيسية الساقطة، ان القرنية الحقيقية n تسمح بحساب سرعة الطور في انتشار الموجة ويلعب دور قرنية الانكسار المفيد . نلاحظ بأنه عند ترددات

مرتفعة ($\omega > \omega_o$) يصبح n أقل من الواحد وهـذا محقق تجريبياً في انتشار أشعة X .
أما القرنية التخيلية k فتسمح بحساب معامل الإمتصاص للموجة الكهرمغناطيسية العابرة للوسط المدروس .



الشكل (٨ — ٢)

إذا تابعنا حساب الإنتشار للموجة انطلاقاً من معادلة مكسويل — أمبير والموضوعة تحت الشكل السابق نحصل كحـل من أجل موجة مستوية تنتشر بصورة موازية لـ ox على :

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{A}\, e^{i\omega\left(t - \frac{n - ik}{c} x\right)}$$

أو :

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{A}\, e^{-k(\omega/c)x}\, e^{i\omega(t - n/c\, x)} = \mathbf{E_o}\, e^{i\omega(t - n/c\, x)}$$

مع

$$\mathbf{E_o} = \mathbf{A}\, e^{-(\omega/c)kx}$$

تمثل هذه المعادلة موجة تنتشر بسرعة طور c / n وبسعة $\mathbf{E_o}$ متناقصة . وكثافتها E_o^2

$$E_o^2 = A^2 e^{-2(\omega/c)kx} = A^2 e^{-Kx}$$

حيث :

$$K = \frac{2\omega}{c} k = \frac{Nq^2}{m \varepsilon_o c} \cdot \frac{\omega^2 \gamma}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$

C – معامل الإمتصاص بجوار تردد خاص :

يمكن تبسيط العلاقة السابقة لمعامل الإمتصاص K وذلك بإقامة فرضية إضافية :

$$\gamma << \omega_o$$

وهذه الفرضية محققه عموماً (تعني أن للهزاز الزمن لعمل عدد كبير من الإهتزازات قبل أن يتخامد) وضمن هذه الشروط فإن معامل الإمتصاص عملياً لايختلف عن الصفر إلاعلى مجال من التردد صغير جداً ، يمكننا إذاً عمل تقريب :

$$\omega_o + \omega \approx 2\omega \quad \text{و} \quad |\omega_o - \omega| << \omega_o$$

ومنه نجد :

$$K = \frac{2\omega k}{c} \approx \frac{Nq^2}{m \varepsilon_o c} \cdot \frac{\gamma}{4(\omega_o - \omega)^2 + \gamma^2} =$$

$$\frac{Nq^2}{16 \pi^2 \varepsilon_o c m} \cdot \frac{\gamma}{(\nu_o - \nu)^2 + (\gamma/4\pi)^2}$$

فإذا شكل الإشعاع الكهرطيسي طيف مستمر على مجال التردد ، فكل قطاع تردد يكون ممتص مع معامل $K(\nu)$ مختلف :

$$\int_0^{\infty} K(\nu)\, d\nu \approx \int_{-\infty}^{+\infty} K(\nu)\, d\nu = \frac{Nq^2}{4 \pi \varepsilon_o c m} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma/4\pi \, d\nu}{(\nu - \nu_o)^2 + (\gamma/4\pi)^2}$$

وأخيراً فان :

$$\int_0^\infty K(\nu)\, d\nu \approx \frac{N q^2}{4\, \varepsilon_0\, cm}$$

أي أن السطح المحدد بالمنحنى $K(\nu)$ له نفس القيمة مهما كان سبب التخامد الذي يحدد عرضه .

٨ — ٦ — العزوم المتعددة الأقطاب :

٨ — ٦ — ١ — حالة شحن غير متحركة العزوم المتعددة الأقطاب الكهربائية :

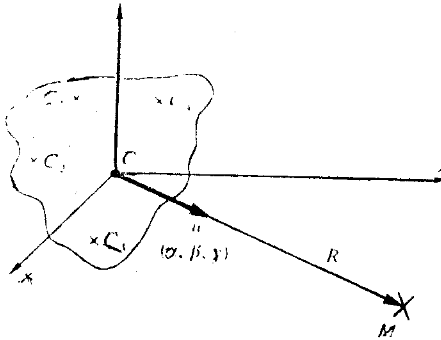
لتكن مجموعة الشحن q_n الموضوعة في النقاط c_n والقريبة من النقطة c المعتبره في المبدأ شكل (٨ — ٣) ذو مركبات

$$c\, c_n = r_n (x_n, , y_n, z_n)$$

$$r_n = |\mathbf{r}_n|$$

لندرس التأثير المتبادل بين مجموعة الشحن c_n وشحنة أخرى موضوعة في النقاط M بعيداً عن النقطة c

$$\mathbf{CM} = \mathbf{R}(X, Y, Z)\ ;\ R = |\mathbf{R}|$$



شكل (٨ — ٣)

بفرض أن R أكبر بكثير من كل r_n . فتدخل متجهة الواحدة لـ **CM** ، $\mathbf{u} = \mathbf{R} / |\mathbf{R}|$ حيث أشعة التوجيه

$$\alpha = X / R \quad , \quad \beta = Y / R \quad , \quad \gamma = Z / R$$

A – حساب الكمون الناتج عن مجموعة الشحن في M :

$$V(M) = \frac{1}{4\mu\ \varepsilon_o} \sum_n \frac{q_n}{c_n M}$$

ولحساب $1 / c_n M$ نقوم بنشر محدود بالنسبة للكميات الصغيرة جداً x_n , y_n , z_n :

$$\frac{1}{c_n M} = \frac{1}{[\ (X - x_n)^2 + (Y - y_n)^2 + (Z - z_n)^2\ ]^{1/2}} =$$

$$= f(X - x_n , Y - y_n , Z - z_n)$$

$$\frac{1}{c_n M} = f(X , Y , Z) - x_n \frac{\partial f}{\partial X} - y_n \frac{\partial f}{\partial Y} - z_n \frac{\partial f}{\partial Z} + \tfrac{1}{2} x_n^2 \frac{\partial^2 f}{\partial X^2} +$$

$$+ x_n y_n \frac{\partial^2 f}{\partial X\, \partial Y} + \ \ldots$$

$$f(X , Y , Z) = (X^2 + Y^2 + Z^2)^{-1/2} = \frac{1}{R}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial X} &= -X (X^2 + Y^2 + Z^2)^{-3/2} = -\alpha / R^2 \\ \frac{\partial f}{\partial Y} &= -Y (X^2 + Y^2 + Z^2)^{-3/2} = -\beta / R^2 \\ \frac{\partial f}{\partial Z} &= -Z (X^2 + Y^2 + Z)^{-3/2} = -\gamma / R^2 \end{aligned}\right\} \quad \mathbf{grad\ f = -u / R^2}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} = -(X^2 + Y^2 + Z^2)^{-3/2} + 3 X^2 (X^2 + Y^2 + Z^2)^{-5/2} = (3\,\alpha^2 - 1) / R^3$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial X\, \partial Y} = + 3 XY (X^2 + Y^2 + Z^2)^{-5/2} = 3\alpha\beta / R^3$$

إذاً :

$$\frac{1}{c_n M} = \frac{1}{R}\left[1 + \frac{r_n}{R} u + \frac{x_n^2}{R^2}\left(\frac{3\alpha^2 - 1}{2}\right) + \frac{x_n y_n}{R^2} 3\alpha\beta + \dots\right.$$

باضافة مساهمات كل الشحن نحصل على :

$$4\pi\varepsilon_o V(N) = \frac{1}{R}(\Sigma q_n) + \frac{u}{R^2}\Sigma(q_n r_n) + \frac{1}{2R^3}[(3\alpha^2 - 1)(\Sigma q_n x_n^2) +$$

$$+ 6\alpha\beta(\Sigma q_n x_n y_n) + \dots]$$

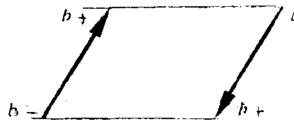
ولتفسير هذه النتيجة نجد :

a) — في الحالة التي يكون فيها $\Sigma q_n \neq 0$ يوجد barycentre للشحن q_nويمكن أن نضع في هذه النقطة المركز c ؛بينما $\Sigma q_n r_n = 0$ والحدودمنالمرتبة الثانية ستنعدم. الحد الأول بعد الحد 1/R يكون tern بـ $1/R^3$ (حالة خاصة لأنوية الذرات) .

b) — في الحالة التي يكن ن فيها $\Sigma q_n = 0$ فان المجموع $\Sigma q_n r_n$ مستقل عن المبدأ c ندعو بعزم ثنائي القطب الكهربائي المتجهه $P = \Sigma q_n r_n$لأن الشكل الأبسط لتحقيق مثل هذه المجموعة من الشحن هو اختبار شحنتان متساويتان لكن باشارتين متعاكستين

(من الممكن اختبار المبدأ وتوجيه المحاور بحيث ينعدم الحد $1 / R^3$) .

c) — في الحالة التي يكون فيها $\Sigma q_n = 0$ و $\Sigma q_n r_n = 0$بنفس الوقت ، لم تعد الحدود الأولى معدوم ومن السهل تبيان بأن معاملات الحدود السته مستقلة عن المبدأ المختار c ندعو بعزم رباعي الأقطاب الكهربائي التنسور المتناظر من المرتبة الثانية المشكل من هذه المعاملات الستة $\Sigma q_n x_n^2$ ، $\Sigma q_n x_n y_n$ ...... لأن أبسط طريقة يحقق بها هو اختبار أربع شحن متساوية بالطويلة موضوعة على رأس متوازي أضلاع بشكل تشكل فيه ثنائيات قطب متعاكسه . كما في الشكل (٨ — ٤) .



شكل (٨ — ٤)

d) — بشكل عام ندعو بعزم متعدد الأقطاب الكهربائي من الرتبة 2^n مجموعة المعاملات التي تسمح بالتعبير عن الحد $1/R^{n+1}$، لأن أبسط طريقة لعدم مجموعة الحدود السابقة هو اختيار مجموعة لـ 2^n شحنة متعاكسة .

B — حساب القوى المطبقة على مجموعة الشحن :

يسمح هذا الحساب بإيجاد نفس العزوم المتعددة الأقطاب دون إضافة اي فكرة جديدة . نعلم أن حساب القوى يتم باشتقاق طاقة التأثير المتبادل . إذاً لنحسب طاقة التأثير المتبادل W بين الشحن c_n والشحن الأخرى الموضوعة في النقطة M بعيداً عن c كان $u(c_n)$ الكمون الناتج في كل نقطة c_n بواسطة الشحن الأخرى عندئذ تكون طاقة التأثير :

$$W = \Sigma\, q_n\, u\,(c_n)$$

وباعتبار أن الشحن التي تخلق الكمون u بعيدة عن المركز c فالكمون u يتغير قليلاً من نقطة c_n لأخرى وبالتالي يمكننا التعبير عن $u(c_n)$ بنشر محدود حول c :

$$u\,(c_n) = u\,(c) + x_n \frac{\partial n}{\partial x} + y_n \frac{\partial u}{\partial y} + z_n \frac{\partial n}{\partial z} + \tfrac{1}{2}\, x_n^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + $$

$$+ x_n y_n \frac{\partial^2 u}{\partial x\, \partial y} + \dots$$

بالجمع على كل الشحن c_n نحصل :

$$W = U\,(c)\, \Sigma\, q_n + \mathbf{grad\ u} \,.\, (\Sigma\, q_n\, \mathbf{r}_n) + \tfrac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} (\Sigma\, q_n\, x^2_n) + $$

$$+ \frac{\partial^2 u}{\partial x\, \partial y}\ (\Sigma\, q_n\, x_n\, y_n) \,, \dots$$

نرى إذاً أن u من مرتبة $1/R$ و **grad u** من $1/R^2$ والمشتقات من المرتبة الثانية $1/R^3$ وهي تماماً كما في الفقرة السابقة .

c — الحقل الموافق لحد ثنائي القطب :

يجب حساب تدرج الكمون الذي حصلنا عليه في A في الحالة b :

$$V(n) = \frac{1}{4\pi\ \varepsilon_0} \frac{\mathbf{P} . \mathbf{u}}{\mathbf{R}^2} = \frac{1}{4\pi\ \varepsilon_0} \frac{\mathbf{P} . \mathbf{R}}{\mathbf{R}^3}$$

المتجهة $\mathbf{P} = \Sigma\, q_n\, \mathbf{r}_n$ مستقل عن M ومنه نجـد $\mathbf{grad}\,(\mathbf{P} . \mathbf{R}) = \mathbf{P}$ ومن ناحيـة أخرى :

$$\mathbf{grad}\ \frac{1}{\mathbf{R}^3} = \frac{-3}{\mathbf{R}^4}\ \mathbf{grad}\ \mathbf{R} = -\frac{3}{\mathbf{R}^4}\ \mathbf{u} = -\frac{3\ \mathbf{R}}{\mathbf{R}^5}$$

$$\mathbf{E} = -\ \mathbf{grad}\ \mathbf{V} = \frac{1}{4\pi\ \varepsilon_0} \left[\frac{3\mathbf{P} . \mathbf{R}}{\mathbf{R}^5}\ \mathbf{R} - \frac{1}{\mathbf{R}^3}\ \mathbf{P} \right]$$

نستنتج بصورة خاصة طاقة التأثير المتبادل لثنائي القطب **P** مع ثنائي قطب آخر **P′** موضوع في **M** :

$$\mathbf{W} = \mathbf{P}'\ \mathbf{grad}\ \mathbf{V} = -\ \mathbf{P}' . \mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\ \varepsilon_0} \left[\frac{\mathbf{P} . \mathbf{P}'}{\mathbf{R}^3} - \frac{3\,(\mathbf{P} . \mathbf{R})\,(\mathbf{P}'\ \mathbf{R})}{\mathbf{R}^5} \right]$$

لهذه العلاقة تطبيقات عددية في الفيزياء الذرية .

٨ ـ ٦ ـ ٢ ـ حالة شحن متحركة ـ العزوم المتعددة الأقطاب المغناطيسية :

لنفرض أنه لدينا مجموعة الشحن q_n وأنها تتحرك بسرعة v_n ولنقوم بحساب الحقل المغناطيسي المتولد في النقطة M البعيدة جداً . ولنفرض أن $\mathbf{v}_n << c$ وأن التوزيع الوسطي للشحن الكهربائية الساكنة لايتغير بهذه الحركة . (بشكلية التوابع المستمرة تكتب أن معادلـة انحفاظ الشحن $\operatorname{div} \mathbf{J} = -\ \partial P/\partial t = 0$) في حالة الشحـن النقطية تكون مختلف العزوم المتعددة الأقطاب الكهربائية لمجموعة الشحن مستقلة عن الزمن أي مشتقها بالنسبة للزمن معدوم .

ليكن تابع من النوع المراد استخدامه (مثلاً مركبة لعزم متعدد الأقطاب الكهربائي) $P\,(f) = \Sigma\, q_n\, x_n\, y_n$ ولنحسب متوسط مشتقه بالنسبة للزمن أي :

$$\left(\partial \Big/ \frac{\partial f}{\partial t}\right) = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \frac{df}{dt}\, dt = \frac{1}{t_2 - t_1}\,(f_2 - f_1)$$

بزيادة المجال $t_2 - t_1$ تجعل القيمة المتوسطة معدومة ، وبالتالي فإن f ثابت خلال الزمن أي أن كل مجموعة الشحن التي تبقى مغلقة على نفسها ضمن حجم محدود تحقق القيمة المتوسطة وفرضيه المغناطيسية الساكنه .

وهذا سيطبق في حـــالة الذرة أو الجزيئة . في هذه الحال الفترة $t_2 - t_1$ والتي ضمنها يجب حساب المتوسط هي من مرتبة مدة الحركة المدارية للإلكترونات .

A – حساب الحقل المغناطيسي المتولد عن مجموعة من الشحن :

لحساب متجهة الكمون :

$$\mathbf{A}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi k} \sum \frac{q_n \mathbf{v}_n}{c_n M}$$

نستخدم النشر المحدود لـ $1 / c_n M$ في الفقرة السابقة لكن الحساب المعقد سيحدنا فقط بالحدود الأولى :

$$\frac{4\pi}{\mu_0} \mathbf{A}(M) = \frac{1}{R} \left(\sum \frac{q_n \mathbf{v}_n}{k} \right) + \frac{1}{R^2} \sum \left(\frac{q_n \mathbf{v}_n}{k} \right) (\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{u}) + \dots$$

في الحساب السابق وجدنا أن الحد الثاني بـ $1 / R^2$ تحت شكل بسيط جداء قسم لايتعلق إلا بـ M (أي بـ **u** و **R**) وآخر تعتمد فقط على مجموعة الشحن (أي بـ y_n و $\mathbf{v}_n$, r_n) لكن لم تعد هذه الحالة الآن :

لنعتبر الآن التالي :

$$\mathbf{v}_n (\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{u}) + \mathbf{r}_n (\mathbf{v}_n \cdot \mathbf{u}) = \frac{d\mathbf{r}_n}{dt} (\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{u}) + \mathbf{r}_n \left(\frac{d\mathbf{r}_n}{dt} \cdot \mathbf{u} \right) =$$

$$= \frac{d}{dt} [\, \mathbf{r}_h (\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{u}) \,]$$

باختيار ox موازي لـ **CM** اي موازي لـ **u** تكتب المركبات الثلاثة لهذه المتجهه بالشكل :

$$\frac{d}{dt}(x_n^2)\ ,\ \frac{d}{dt}(y_n\, x_n)\ ,\ \frac{d}{dt}(z_n\, x_n)$$

بالجمع وبالضرب بـ q_n نحصل على :

$$\frac{d}{dt}(\Sigma\, q_n\, x^2_n)\ ,\ \frac{d}{dt}(\Sigma\, q_n\, x_n\, y_n)\ ,\ \frac{d}{dt}(\Sigma\, q_n\, x_n\, z_n)$$

لكن هذه المركبات معدومة (ثبات العزم رباعي الأقطاب خلال الزمن) . إذاً :

$$\Sigma\, q_n\, \mathbf{v}_n(\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{u}) + \Sigma\, q_n\, \mathbf{r}_n(\mathbf{v}_n \cdot \mathbf{u}) = 0$$

كذلك فإن :

$$\Sigma\, q_n\, [\, \mathbf{v}_n(\mathbf{r}_n \cdot \mathrm{u}) - \mathbf{r}_n(\mathbf{v}_n \cdot \mathbf{u}) = \Sigma\, q_n\, (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{v}_n) \wedge \mathbf{u}$$

ومنه نجد :

$$\Sigma\, q_n\, \mathbf{v}_n(\mathbf{r}_n \cdot \mathrm{u}) = \tfrac{1}{2}\, \Sigma\, q_n(\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{v}_n) \wedge \mathbf{u} = \tfrac{1}{2}\, [\, \Sigma\, q_n\, \mathbf{r}_n \wedge \mathbf{v}_n\,] \wedge \mathbf{u}$$

أخيراً نجد :

$$\frac{4\pi}{\varepsilon_0}\ A\,(n) = \frac{1}{R} \sum \frac{q_n\, \mathbf{v}_n}{k} - \frac{\mathbf{u}}{R^2}\, \tfrac{1}{2} \wedge\ \tfrac{1}{2} \sum \frac{q_n\, \mathbf{r}_n \wedge \mathbf{v}_n}{k} + \ldots$$

تفسير النتيجة :

a — في الحالة التي يكون فيها $\Sigma q_n\, \mathbf{v}_n \neq 0$ أي أن مجموعة الشحن مكافئة لعنصر تيار يمكن أن نوجد مبدأ c' بحيث ينعدم الحد $1 / R^2$.

بالحقيقة لنأخذ كمبدأ النقطة c' بحيث $c\, c' = \mathrm{s}$ ومنه فإن $\mathbf{r}'_n = \mathbf{r}_n - \mathbf{s}$ ونريد أن نجعل $\Sigma\, q_n\, r'_n \wedge \mathbf{v}_n = 0$ أي :

$$\Sigma\,(q_n\, \mathbf{r}_n \wedge \mathbf{v}_n) - \mathbf{s} \wedge (\Sigma\, q_n\, \mathbf{v}_n) = 0$$

بالإسقاط على المحاور المعادلة الشعاعية السابقة نحصل على مجموعة ثلاثة معادلات غير معلومه $s_x\, ,\, s_y\, ,\, s_z$ مركبات المتجه $\mathbf{s}$ يمكن تحديدها .

b - في الحالة $\Sigma q_n v_n = 0$ فيبين أن المتجهة $\Sigma\ q_n r_n \wedge v_n$ مستقل عن المبدأ c ومع المبدأ c′ أي $r' = r_n - s$ نحصل على :

$$\Sigma\ q_n r'_n \wedge v_n = \Sigma\ q_n r_n \wedge v_n - s \wedge \Sigma\ q_n v_n = \Sigma\ q_n r_n \wedge v_n$$

المتجهة :

$$\vec{\mu} = \frac{1}{K} \sum \tfrac{1}{2}\, q_n r_n \wedge v_n$$

تميز مجموعة الشحن المتحركة وتدعى بعزم ثنائي القطب المغناطيسي لمجموعة الشحن.

يطبق هذا بصورة خاصة على كل مجموعة معزوله من الشحن والتي تبقى داخل حجم محدود (مثال ذرة أو جزيئة) لأن الكمية :

$$\sum q_n v_n = \frac{d}{dt}(\Sigma\ q_n r_n)$$

هي المشتق لكمية تبقى محدودة والبرهان السابق يبين ان القيمة الوسطى

$$\Sigma\ q_n v_n = 0$$

c - يمكن أن نستمر بالنشر المحدود بشكل مشابهه للكهربائية الساكنه ومنه نعرف العزم المتعدد الأقطاب المغناطيسي من المرتبة 2^n انطلاقاً من الحد $1 / R^{n+1}$ للنشر المحدود.

B — حساب القوى المغناطيسية المطبقة على مجموعة الشحن المتحركة :

نفرض أن الشحن البعيدة المتحركة تخلق عند الشحنة c_n حقل تحريض $B(c_n)$ كل شحنة c_n تخضع لقوة :

$$f_n = \frac{1}{k}\, q_n v_n \wedge B(c_n)$$

مجموع القوى كلها:

$$F = \Sigma\ f_n \qquad \text{قوة محصلة}$$

$$\Gamma = \Sigma\ r_n \wedge f_n \qquad \text{محصلة عزم}$$

يمكن أن نحسب F و Γ مستخدمين للتعبير عن $B(c_n)$ لكل شحنة c_n النشر المحدود

$$\mathbf{B}(c_u) = \mathbf{B} + \mathbf{r}_n \cdot \text{grad}) \mathbf{B} + \ldots .$$

ندعو **B** قيمة التحريض في النقطة c المختارة كمبدأ .

لحساب **Γ** من المرتبة الأولى يكفي أن نختار الحد الأول من النشر :

$$\boldsymbol{\Gamma} \approx \sum \mathbf{r}_n \wedge \left(\frac{q_n}{k} \mathbf{v}_n \wedge \mathbf{B} \right)$$

باستخدام العلاقة :

$$\mathbf{r}_n \wedge (\mathbf{v}_n \wedge \mathbf{B}) = \mathbf{v}_n (\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B} (\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{v}_n)$$

و :

$$\mathbf{v}_n \wedge (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{B}) = \mathbf{r}_n (\mathbf{v}_n \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{B} (\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{v}_n)$$

بالطرح نجد :

$$\mathbf{r}_n \wedge (\mathbf{v}_n \wedge \mathbf{B}) - \mathbf{v}_n \wedge (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{B}) = \mathbf{v}_n (\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{B}) - \mathbf{r}_n (\mathbf{v}_n \cdot \mathbf{B}) = (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{v}_n) \wedge \mathbf{B}$$

ومن ناحية أخرى :

$$\mathbf{r}_n \wedge (\mathbf{v}_n \wedge \mathbf{B}) + \mathbf{v}_n \wedge (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{B}) = \mathbf{r}_n \wedge \left(\frac{d\mathbf{r}_n}{dt} \wedge \mathbf{B} \right) + \frac{d\mathbf{r}_n}{dt} \wedge (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{B}) =$$

$$= \frac{d}{dt} [\, \mathbf{r}_n \wedge (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{B}) \,]$$

بالجمع على n نجد أن الحد الأخير

$$\frac{d}{dt} \sum_n [\, \mathbf{r}_n \wedge (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{B}) \,]$$

معدوم . أخيراً فإن :

$$\sum_n \mathbf{r}_n \wedge (\mathbf{v}_n \wedge \mathbf{B}) + \sum_n \mathbf{v}_n \wedge (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{B}) = 0$$

$$\Sigma_n \mathbf{r}_n \wedge (\mathbf{v}_n \wedge \mathbf{B}) - \Sigma_n \mathbf{v}_n \wedge (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{B}) = (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{v}_n) \wedge \mathbf{B}$$

ومنه نجد أن :

$$\sum_n \mathbf{r}_n \wedge (\mathbf{v}_n \wedge \mathbf{B}) = \tfrac{1}{2} (\mathbf{r}_n \wedge \mathbf{v}_n) \wedge \mathbf{B}$$

وبالتالي من المرتبة الأولى :

$$\mathbf{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \mathbf{B}$$

٨ – ٦ – ٣ – دراسة خاصة للعزم رباعي الأقطاب الكهربائي :

أوجدنا في الفقرتين السابقين عزم ثنائي القطب الكهربائي والمغناطيسي لكن عزم رباعي الأقطاب الكهربائي مهم لتميز أنوية الذرات .

يمكن اعتبار النواة كأنها شحن نقطية في حالات معينة لكن في حالات أخرى يجب أن نأخذ بعين الاعتبار لتوزيع الشحن النووية . لنوجد الآن رباعي الأقطاب للنواة علماً بأن ثنائي القطب معدوم .

A – تعريف وخواص تنسور رباعي الأقطاب الكهربائي في الحالة التامة :

a) – حسبنا في الفقرة (١) الكمون المتولد من رباعي الأقطاب وعلى مسافة في اتجاه تجيبات التوجيه γ , β , α بالعلاقة :

$$4\pi \varepsilon_o V = \frac{1}{2R^3} [(3\alpha^2 - 1)(\Sigma q_n x_n^2) + (3\beta^2 - 1)(\Sigma q_n y_2^2) +$$

$$+ (3\gamma^2 - 1)(\Sigma q_n z_n^2)$$

$$+ 6\alpha\beta(\Sigma q_n x_n y_n) + 6\beta\gamma(\Sigma q_n y_n z_n) + 6\gamma\alpha(\Sigma q_n z_n x_n)$$

مع الأخذ بعين الاعتبار لـ :

$$x_n^2 + y_n^2 + z_n^2 = r_n^2$$

$$4\pi \varepsilon_o V = \frac{1}{2R^3} [3\alpha^2(\Sigma q_n x_n^2) + 3\beta^2(\Sigma q_n y_n^2) + 3\gamma^2(\Sigma q_n z_n^2) -$$

$$- \Sigma q_n r_n^2 + 6\alpha\beta(\Sigma q_n x_n y_n) + \dots]$$

لنضرب الحد $\sum q_n r_n^2$ بـ $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ نحصل :

$$4 \pi \varepsilon_o V = \frac{1}{2R^3} [\alpha^2 \sum q_n (3 x_n^2 - r_n^2) + \beta^2 \sum q_n (3 y_n^2 - r_n^2) +$$

$$+ \gamma^2 \sum q_n (3 z_n^2 - r_n^2) + 2 \alpha \beta \sum 3 q_n x_n y_n) + 2 \beta \gamma \sum (3q_n y_n z_n) +$$

$$+ 2 \gamma \alpha \sum (3 q_n z_n x_n)] .$$

المجاميع الستة $\sum$ في العلاقة تشكل تسع مركبات لتنسور متناظر من المرتبة الثانية $\| Q \|$ المعرف بالشكل التالي :

$$Q_{xx} = \sum q_n (3x_n^2 - r_n^2) \qquad Q_{xy} = Q_{yx} = \sum 3q_n x_n y_n$$

$$Q_{yy} = \sum q_n (3y_n^2 - r_n^2) \qquad Q_{yz} = Q_{zy} = \sum 3q_n y_n z_n$$

$$Q_{zz} = \sum q_n (3z_n^2 - r_n^2) \qquad Q_{zx} = Q_{xz} = \sum 3q_n z_n x_n$$

بهذا التنسور نعطي في الحالة العامة اسم عزم رباعي الأقطاب الكهربائي . يمكن ان نكتب الكمون بالشكل :

$$4 \pi \varepsilon_o V = \frac{1}{2 R^3} [\alpha^2 Q_{xx} + \beta^2 Q_{yy} + \gamma^2 Q_{zz} + 2 \alpha \beta Q_{xy} + 2 \beta \gamma Q_{yz} +$$

$$+ 2 \gamma \alpha Q_{zx}]$$

يمكن تقطير المصفوفة الممثلة للتنسور أي بجعل :

$$Q_{XY} = Q_{YZ} = Q_{ZX} = 0$$

والكمون الناتج عن مجموعة الشحن مساوي :

$$4 \pi \varepsilon_o V = \frac{1}{2 R^3} (\alpha^2 Q_{XX} + \beta^2 Q_{YY} + \gamma^2 Q_{ZZ})$$

b) — يملك تنسور رباعي الأقطاب الكهربائي الخواص التالية أيضاً :

1) $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = \sum q_n (3 x_n^2 + 3y_n^2 + z z_n^2 - 3 \sum q_n r_n^2 = 0$

مجموع مركباته الثلاثة القطرية معدوم مهما كانت محاور الأحـــداثيات . وضمن المركبات التسعة للتنسور نعد فقط خمسة معاملات مستقلة : ثلاثة معاملات تحددان التوجيه في الفضاء لمجموعة الشحن ، ومعاملان فقط هما مميزات توزيع الشحن :

2) إذا كانت الشحن q_n موزعه وفق تناظر كروي :

$$\Sigma q_n x_n^2 = \Sigma q_n y_n^2 = \Sigma q_n z_n^2 = 1/3\ q_n r_n^2$$

ومنه نجد أن

$$Q_{xx} = Q_{yy} = Q_{zz} = 0$$

والمركبات الأخرى للتنسور أيضاً معدومه . إذاً ان تنسور رباعي الأقطاب الكهربائي يقيس الإبتعاد عن التناظر الكروي لمجموعة الشحن .

3) في الحالة التي ترجع فيها مجموعة الشحن إلى رباعي أقطاب كهربائي في الحالة الصرفه أي في الحالة التي يكون فيها $\Sigma q_n = 0$ و $\Sigma q_n \mathbf{r}_n = 0$ في نفس الزمن . نبين أن مركبات التنسور $||Q||$ مستقله عن المبدأ ولحسابه :

ليكن c' المبدأ الجديد مع x'_n , y'_n , z'_n ندعو a , b , c مركبات المتجهه cc' :

$$\Sigma q_n x'^2_n = \Sigma q_n (x_n - a)^2 = \Sigma q_n x_n^2 - 2a\, \Sigma q_n x_n + a^2\, \Sigma q_n = \Sigma q_n x_n^2$$

$$\Sigma q_n x'_n y'_n = \Sigma q_n (x_n - a)(y_n - b) = \Sigma q_n y_n - a\, \Sigma q_n y_n - b\, \Sigma q_n x_n +$$

$$+\ a\, b\, \Sigma q_n = \Sigma q_n x_n y_n$$

c) – يسمح التنسور بإيجاد طاقة التأثير المتبادل W بين مجموعة الشحن q_nوشحن أخرى خارجية تعطي كمون u . وجدنا سابقاً أن :

$$W = ½\, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} (\Sigma q_n x_n^2) + ½\, \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} (\Sigma\, q_n y_n^2) + ½\, \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} (\Sigma q_n z_n^2)$$

$$+ \frac{\partial^2 u}{\partial x\, \partial y} (\Sigma q_n x_n y_n) + \frac{\partial^2 u}{\partial y\, \partial z} (\Sigma\, q_n y_n z_n) + \frac{\partial^2 u}{\partial z\, \partial x} (\Sigma q_n z_n x_n)$$

لإظهار المركبات القطرية للتنسور نعتمد على كمون لابلاسيان الكمون الكهربائي

معدوم خارج الشحن التي تخلق الكمون أي $\Delta u = 0$.

نستطيع أن نحذفه من علاقة W الكمية المعدومة :

$$0 = 1/6\, \Delta u\, (\Sigma q_n\, r_n^2) = 1/6 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} (\Sigma\, q_n\, r_n^2) + 1/6\, \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} (\Sigma q_n\, r_n^2) +$$

$$+ 1/6 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} (\Sigma\, q_n\, r_n^2)$$

نحصل على :

$$W = 1/6 \Big[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} Q_{xx} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} Q_{yy} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} Q_{zz} + 2\, \frac{\partial^2 u}{\partial x\, \partial y} Q_{xy} +$$

$$+ 2 \frac{\partial^2 u}{\partial y\, \partial z} Q_{yz} + 2\, \frac{\partial^2 u}{\partial z\, \partial x} Q_{zx} \Big]$$

إذا أخذنا كمحور XYZ عندئذ المركبات التي قطرية تكون معدومة وعليه فان :

$$W = 1/6 \Big[\frac{\partial^2 u}{\partial X^2} Q_{XX} + \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2} Q_{YY} + \frac{\partial^2 u}{\partial Z^2}\, Q_{ZZ} \Big]$$

B – حالة خاصة لتناظر متطور :

a – إذا كان لتوزيع الشحن تناظر متطور حول oz

$$\Sigma\, q_n\, X_n^2 = \Sigma\, q_n\, Y_n^2$$

ومنه نجد أن :

$$Q_{XX} = Q_{YY} = -\, 1/2\, Q_{ZZ}$$

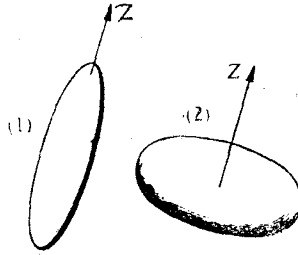
من السهل عملياً أنا نكتب :

$$Q_{ZZ} = \Sigma\, q_n\, (3Z_n^2 - r_n^2) = e\, Q$$

Q أبعاد السطح وأبعاد الأنوية من مرتبة 10^{-12} cm بينما مرتبة Q من 10^{-24} cm² وعليه $1 \text{ barn} = 10^{-24}$ cm² واحدة قياس Q .

1) إذا كان $Q > 0$ فكثافة الشحن موجيه ثابتة في داخل القطع الممتد له شكل سيجار أي النواة لها هذا الشكل .

2) $Q < 0$ كثافة الشحن ثابتة نجد الداخل لقطـع ممتد (مطاول) كما في الشكل (٨ — ٥)



الشكل (٨ — ٥)

b) — يمكن تبسيط علاقة الكمون أو طاقـة التأثير المتبادل آخذين كمحاور رئيسية المحاور XYZ الرئيسية لتنسور رباعي الأقطاب .

1) — الكمون المتولد عند مسافة R في اتجاه التجيبات α , β , γ يبسط مع الأخذ بعين الاعتبار لـ $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ أي :

$$4 \pi \varepsilon_0 V = \frac{e Q}{2 R^3} \left(\gamma^2 - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2} \right) = \frac{eQ}{4 R^3} (3 \gamma^2 - 1) =$$

$$\frac{e Q}{4 R^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

θ هي الزاوية بين محور التطور oz لمجموعة الشحن والإتجاه الذي نقيس فيه V .

2) طاقة التأثير المتبادل W مع الشحـن البعيدة التي تعطي الكمون u تبسط مـع الأخذ بعين الاعتبار لـ :

$$\Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial Z^2} = 0$$

إذاً :

$$W = \frac{eQ}{6}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial Z^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2}\right)\right] =$$

$$= \frac{eQ}{4}\frac{\partial^2 u}{\partial Z^2} = -\frac{eQ}{u}\frac{\partial E_z}{\partial Z}$$

E_z مركبة الحقل الكهربائي على محور التطور الناتج عن الشحن البعيدة .

c) – المشتقات الثابتة للكمون u التي يخضع لها رباعي الأقطاب تشكل أيضاً تنسور متناظر من المرتبة الثابتة . ومن السهل أن نأخذ كمحاور المحاور الرئيسة للتنسور الجديد المتعلق بالكمون الخارجي u أي المحاور x , y , z بحيث :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 u}{\partial y\,\partial z} = \frac{\partial^2 u}{\partial z\,\partial x} = 0$$

ولندعو الآن α , β , γ تجيبات توجيه لمحور التطور oZ لرباعي الأقطاب بالنسبة للمحاور xyz ومنه :

$$\frac{\partial}{\partial Z} \equiv \alpha\frac{\partial}{\partial x} + \beta\frac{\partial}{\partial y} + \gamma\frac{\partial}{\partial z}$$

لـ α و β و γ معنى مختلف عما سبق . وأخيراً نجد :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial Z^2} = \alpha^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \beta^2\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \gamma^2\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

وكذلك بالنسبة لطاقة التأثير المتبادل :

$$W = \frac{eQ}{u}\left[\alpha^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \beta^2\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \gamma^2\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right]$$

لنفرض أن :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \eta\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

حيث η تقيس الابتعاد عن تناظر التطور للكمون V) .

η معدومه إذا التابع u له تناظر تطور حول oz وإذا علمنا أن :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -\frac{1-\eta}{2}\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\frac{1+\eta}{2}\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

بالتعويض في علاقة W مع الأخذ بعين الإعتبار لـ $1 = \gamma^2 + \beta^2 + \alpha^2$ نحصل :

$$W = e\,Q/u\,\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\left(\gamma^2 - \frac{\alpha^2+\beta^2}{2} + \eta\,\frac{\alpha^2-\beta^2}{2}\right) =$$

$$= \frac{eQ}{8}\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\left[\,3\gamma^2 - 1 + \eta\,(\alpha^2-\beta^2)\,\right]$$

إذا كان لكمون V تناظر تطور حول oz أي $\eta = 0$ فإن :

$$W = \frac{\partial Q}{8}\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(3\,\gamma^2 - 1) = \frac{eQ}{8}\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}(3\cos^2\theta - 1)$$

θ الزاوية بين محور التطور oZ لرباعي الأقطاب ومحور التطور oz للكمون u .

C – تكافؤ عزم رباعي الأقطاب مع مجموعة أربع شحن نقطية :

يمكن أن نكافيء مجموعة أربع شحن لعزم رباعي الأقطاب إذا كان

$\Sigma q_n = 0$ الشحن الكلية معدومة

$\Sigma q_n \mathbf{r}_n = 0$ عزم ثنائي القطب معدوم

والشكل البسيط لتحقيق ذلك هو أن نأخذ أربع شحن موضوعة كما في الشكل (٨ – ٦) فإذا كان XYZ هي المحاور الرئيسة لتنسور رباعي الأقطاب حيث الشحن موضوعة على هذه المحاور وهكذا يكون لكل شحنة احداثيان معدومان ؛ وتكون $X_n Y_n$ ، $Y_n Z_n$ ، $Z_n X_n$ معدومة ويكون :

$$Q_{XY} = Q_{YZ} = Q_{ZX} = 0$$

وتكون الشحن متوضعه بالشكل التالي :

– شحنتان $+q$ على المحور oZ تبعدان عن المركز بمسافة c

– شحنتان متساويتان $-q$ على المحور OX تبعدان بمسافة a عن المركز .

نحسب إذاً :

$$Q_{XX} = -2q(2a^2 + c^2),\ Q_{YY} = 2q(a^2 - c^2),\ Q_{ZZ} = 2q(a^2 + 2c^2)$$

إذا كانت قيم Q_{XX} ، Q_{YY} ، Q_{ZZ} مفروضه نختار المحور OY مطابق لـ :

$$O_{XX} \leqslant Q_{YY} \leqslant O_{ZZ}$$

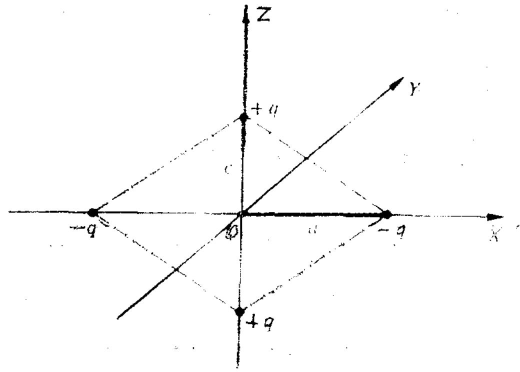
والعلاقات الثلاثة السابقة تعطي :

$$a^2 = -\frac{2Q_{XX} + Q_{ZZ}}{6q} \quad , \quad c^2 = \frac{Q_{XX} + 2Q_{ZZ}}{6q}$$

إذاً من الممكن أن نجد دائماً أربع شحن نقطية مكافئه لعزم رباعي الأقطاب (يمكن ايجاد عدد لانهائي من مجموعات الأربع شحن) .

في الحالة حيث مجموعة الشحن ذات تناظر تطور يكون :

$$Q_{XX} = -\tfrac{1}{2}Q_{ZZ}$$



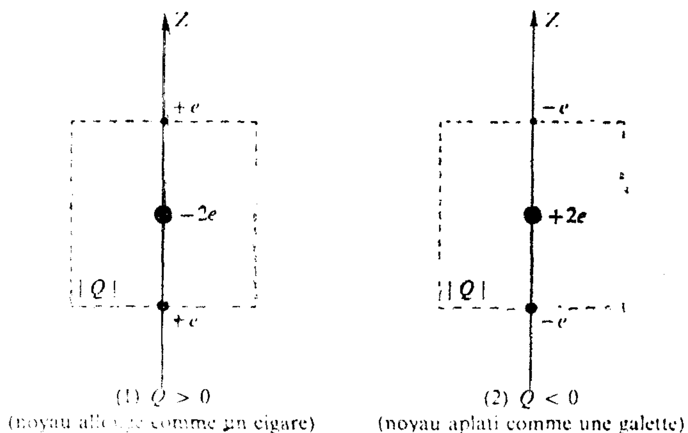
شكل (٨ — ٦)

ومنه نجد $a = 0$ أي أن اثنتان من الشحن النقطية الأربع تجد نفسها مندمجه في وسط الشحنتين الأخريتين متوضعتان على محور التطور oZ .

وإذا كانت $q = e$ فإن :

$$Q_{ZZ} = eQ = \pm 4ec^2$$

وبالإشارة ± نعتمد على إشارة Q_{zz} و Q والحالتان ممثلتان في الشكل (٨ — ٧) مع ملاحظة أنه في الحالتين القيمة المطلقة |Q| لعزم رباعي الأقطاب مساوية لسطح المربع ذو الضلع 2c .



نواة مسطحه — نواة مطاولة كالسيكار

شكل (٨ — ٧)



الباب الثاني

الفيزياء الجزيئية والطيوف الجزيئية

الفصل التاسع

نظرية الزمر

GROUP THEORY

٩ — ١ — مقدمة وتعاريف :

تعتبر نظرية الزمر الأداة في بناء المدارات الجزيئية وخاصة عندما تبنى المدارات الجزئية من تركيب لمدارات ذرية .. وسنرى بأن نظرية الزمر لها إمكانية الاختيار الصحيح للتركيب ولوضعها بطريقة مفيدة .

كما أن للتناظر أهمية كبيرة في البنية الجزئية لذلك لابد من الدراسة بشيء من التفصيل .

مثـــال :

ليكن $f(x)$, $g(x)$ تابعين تكامل جداءهما (على مجال متناظر)

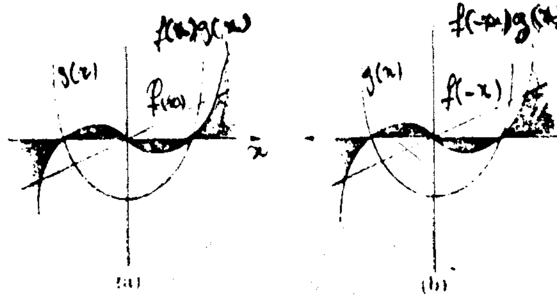
$$\int f(x) . g(x) . dx$$

هي عبارة عن المساحة benenth لـ :

$$y(x) \equiv f(x) . g(x)$$

وليكن الآن f تابع ضد متناظر أي عندما نستبدل x بـ $-x$ فان

$f(x) = -f(-x)$ و g تابع متناظر $\Leftrightarrow$ $g(x) = g(-x)$



شكل (٩ — ١ — ب) و (٩ — ١ — أ)

ومع اختيار مناسب للاحداثيات شكل (٩ — ١ —أ) يمكن حساب القيمة الخاصة للتكامل . إذا غيرنا x بـ x— شكل (٩ — ١ — ب) نرى بأننا نحصل على نفس قيمة التكامل في الحالة الأولى ، بسبب أن المساحة تحت المنحني y (x) لاتتغير بتبديل x بـ x— والتكامل له القيمة التالية :

$$\int f(-x) \cdot g(-x)\, dx = - \int f(x) \cdot g(x) \cdot dx$$

إذاً التكامل في الحالة الأولى يساوي إلى ناقص قيمة التكامل في الحالة الثانية بعد التبديل . لكن يجب أن يكونا متساويان وهذا يتم فقط عندما يساويان الصفر . وهذا مثال بسيط لكنه يفتح الطريق لدور التناظر ،في أمثلة معقدة ؛ حيث نجد ليس فقط إنعكاس أو مقلوب الاحداثيات inversion , réflection بل يوجد تحويلات معقدة أكثر تتضمن الدوران وسنجد عملية التطابق identity ويرمز لها بـ E وعملية الدوران C وعملية القلب i والإنعكاس σ وعندما نريد التحدث عن عملية التناظر بصورة عامة فسندعوها R .

تحويلات التناظر Symmetry transformation :

إن تحويلة التناظر هي تحويل الاحداثيات الـتي تترك المجموعة غير قابلـة للتميز indistinguishable عن الأساس .

مثـال :

إذا كانت المجموعة هي كرة فإن دوران الإحداثيات حول مبدأها سيكون

غير قابل للتمييز وإذا كانت المجموعة مستطيل فدوران بزاوية 90° حول محور يمر من المركز يؤدي إلى حالة مميزة عن الحالة الأولى ودوران آخر بزاوية 90° يؤدي إلى حالة غير قابلة للتمييز .

إذا كانت لدينا التحويلة SR والتي هي جداء التحويلة S بـ التحويلة R فيجب إجراء التحويلة R أولاً ثم نجري التحويلة S وكذلك $T(S.R) = TS(R)$ كما أن :

$$i\,i\,c = i\,(i\,c) = i\,\sigma = c$$

أو

$$i\,i\,c = (i\,i)\,c = c$$

أي أن تحويلات التناظر تخضع للقاعدة التجميعية . ونلخص ما سبق بما يلي :

i) تحويلات التناظر تخضع للقانون التجميعي على الضرب .

ii) إذا كان كلاً من R و S تحويلي تناظر لإحداثيات مجموعة عندئذ يكون SR تحويل تناظر أيضاً .

iii) يوجد مقلوب لاية تحويلة تناظر وهي نفسها تحويلة تناظر .

iV) يوجد تحويلة الواحدة (المطابقة) وهي تحويلة متناظرة .

إن الشيء الواجب ملاحظته هو أن مجموعة g_i تشكل زمرة إذا تحققت الشروط التاليـــة :

i) تحقق عناصر g_i القانون التجميعي على الضرب .

ii) إذا كان g_i و g_j عنصران من الزمرة فإن $g_i\,g_j$ هو عنصر من الزمرة أيضاً .

iii) يوجد مقلوب لأي عنصر من عناصر الزمرة وهو من عناصر الزمرة أيضاً .

iV) عنصر المطابقة يكون من عناصر الزمرة .

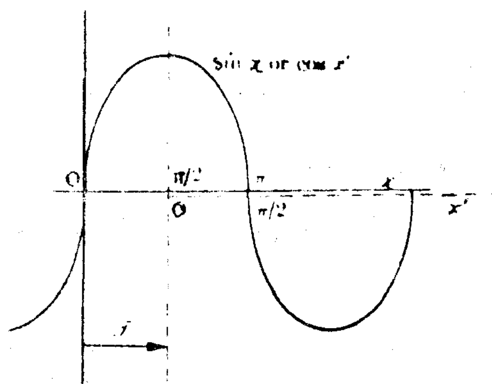
نرى إذاً أن مجموعة تحويلات التناظر على الاحداثيات المستخدمة لوصف مجموعة تحقق شروط الزمرة . وبالنتيجة تستخدم نظرية الزمر لدراسة تحويلات التناظر .

قبل أن نقوم بالعمل من الضروري التصور الرياضي لتحويلات التناظر ولفعلها .

لنعتبر مثلاً بسيطاً كالشكل (٩ — ٢) ولنرى تأثير تحويل الإحداثيات على طول المحور x بـ $\pi/2$ راديان ونكتب تأثير هذه التحويلة كما

$$f(x) = T \cdot \sin x$$

ويوصف التابع باختيار جديد للمحاور بـ $\cos x'$ وهكذا نرى بأن لـ T مفعول تغيير لكل من التابع والاحداثي ، بحيث تترك قيمة التابع γ متغيرة عند أي نقطة من الفراغ .



The effect of a translation of the coordinates through π/2 on the function sin x

شكل (٩ — ٢)

لنفرض أن التحويلة T تؤثر في إحداثي النقطة فينتج :

التحويل إلى x' : $J x = x'$ حيث J مؤثر وليكن t مؤثر يغير التابع فنكتب :

$$f(x) = T f(x) = t f(Jx) = f'(x') \qquad (١ — ٩)$$

لكن :

$$\sin x = T \sin x = t \sin(Jx) = \cos x' = \cos(x - \pi/2) \qquad (٢ — ٩)$$

وبصورة عامة إذا كانت R تحويلة ما تأثيرها على التابع f(q) حيث q مجموعة

إحداثيات نكتب :

$$f(q) = R\,f(q) = r\,f(R\,q) \qquad (٩ - ٣)$$

ويمكن أن نوجد تأثير المؤثر r إذا إعتبرنا تأثير R على التابع المتطور عند النقطة $R^{-1}q$ في مجموعة الإحداثيات الأساسية . من المعادلة (3) يمكننا كتابة :

$$f(R^{-1}q) = r\,f(R\,R^{-1}q) = r\,f(q) \qquad (٩ - ٤)$$

مثـــال :

ليكن :

$$\psi_{12}(x\,,\,y) = (2/a)\sin 2\lambda x\,.\,\sin\lambda y \qquad (٩ - ٥)$$

حيث $\lambda = \pi/a$ ولنرى تأثير دوران الإحداثيات على هذا التابع بـ $90°$ وباتجاه عكس عقارب الساعة .

إذاً R تطابق لدوران $c(\alpha')$ و $\alpha = \alpha/2$ والتابع ψ_{12} يتغير حســب

$$c(\pi/2)\,\psi_{12}(x\,,\,y) = (2/a)\sin\{2\lambda\,\zeta^{-1}(\pi/2)\,x\}\,.\,\sin\{\lambda\,\zeta^{-1}(\pi/2)\,y\} \qquad (٩ - ٦)$$

إذاً يجب إيجاد $\zeta^{-1}(\pi/2)$. تحت تأثير الدوران بـ $90°$ فإن x تدور لتصبح بوضع y ونجد $y = x'$ و $y = x'$ و y تدور بإتجاه x — بحيث $x- = y' = -x$ وتكون مصفوفة الدوران :

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & +1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \qquad (٩ - ٧)$$

وهي نفس المصفوفـــة لـ $\zeta(\pi/2)$ $\Leftarrow$ مقلوبها فيوجد من $\zeta\,\zeta^{-1} = 1$ مصفوفة الواحدة :

$$\zeta^{-1}(\pi/2) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad (٩ - ٨)$$

ومنه :

$$\zeta^{-1}(\pi/2)\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y \\ x \end{bmatrix} \qquad (٩ - ٩)$$

وتأخذ المعادلة (6) الشكل :

$$c(\pi/2)\,\psi_{12}(x, y) = -(2/a)\sin(2\lambda y)\sin(\lambda x) = -\psi_{21}(x, y)$$

إذاً فتأثير المؤثر $c(\pi/2)$ هو تحويل التابع ψ_{12} إلى تابع قريب متوالد ψ_{21} وبطريقة مشابهة يمكن أن نرى أن تحويل ψ_{21} هو ψ_{12} — ويمكن دمج النتيجتين في مصفوفة واحدة :

$$c(\pi/2)(\psi_{12}, \psi_{21}) = (-\psi_{21}, -\psi_{12}) = (\psi_{12}, \psi_{21})\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= (\psi_{12}, \psi_{21})\, D\{c(\pi/2)\} \qquad (١٠ - ٩)$$

تخدم هذه المعادلة هدف تعريف المصفوفة D .

ملاحظة :

إن تأثير المؤثر c يرجع بالضرب من اليمين بالمصفوفة D وسوف نستخدم هذا المفهوم .

٩ — ٢ — تمثيل الزمرة The representation of group :

المثال السابق يتعلق بحالة خاصة عندما تطابق تحويلة التناظر للدوران حول زاوية محددة rightangle بالحالة العامة يمكن أن نعتبر الدوران بزاوية α الذي (إذا كانت المجموعة دائرية) يمكن أن يكون له مجال لامتنهي من القيم كل واحدة توافق تحويلة تناظر .

مثـــال :

ليكن التابعان $f_1(x, y) = x$ و $f_2(x, y) = y$ فإذا أتبعت الإحداثيات بدوران

بزاويـــة α فيتغير التابع f_1 إلى $c(\alpha) f_1$ و f_2 إلى $c(\alpha) f_2$. وتتغير الإحداثيات تحت الدوران كما يلي :

$$x' = x \cos \alpha + y \sin \alpha$$

(٩ — ١١)

$$y' = - x \sin \alpha + y \cos \alpha$$

لكن مصفوفة الدوران

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \qquad (٩ - ١٢)$$

لكن مقلوب المصفوفة $\zeta^{-1}(\alpha)$ هي :

$$\zeta^{-1}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \qquad (٩ - ١٣)$$

وفعل العملية على التابعين f_1 و f_2 هو كما في العلاقة :

$$c(\alpha)(f_1, f_2) = (f_1, f_2) \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \qquad (٩ - ١٤)$$

إذاً وجدنا المصفوفة $D\{c(\alpha)\}$ والتي ترجع تأثير التحويلة على التابعين وتعرف كتمثيل للتحويلة .

لنعمم الآن : إذا كان لدينا n تابع يكون تأثير المؤثر r على هذه التوابع معطى بـ :

$$r(f_1, f_2, \ldots, f_n) = (f_1, f_2, \ldots, f_n) D(R) \qquad (٩ - ١٥)$$

حيث D مصفوفة بـ n سطر و nعامود وحسب قواعد ضرب المصفوفات يمكن أن نوجد تأثير r على أحد هذه التوابع f_m

$$r f_m = \sum_{l} f_l D(R)_{lm} \qquad (٩ -١٦)$$

لنرى الآن فعلي العمليتين R و S على أحد التوابع f_l والمفعول هو تغيير هذا التابع f_l إلى $(sr f_l)$ وسيكون D (R) و D (S) مصفوفات التمثيل لـ R و Sوبالاستعانة بالعلاقة 16 نجد :

$$sr f_i = s \sum_{l} f_l D(R)_{li} = \sum_{l, m} f_m D(S)_{ml} D(R)_{li} \qquad (٩ - ١٧)$$

التركيب D_{li} D_{ml} المجموع على l يكون قاعدة لضرب المصفوفات وهكذا يمكن أن نكتب :

$$s r f_i = \sum_{m} f_m \{ D(S) D(R) \}_{mi} \qquad (٩ - ١٨)$$

ونعلم من خواص الزمر أن sr هو نفسه تحويل تناظر والمعادلة 18 يمكن كتابتها :

$$s r f_i = \sum_{m} f_m D(SR)_{mi} \qquad (٩ - ١٩)$$

نستخلص من هذا أن :

$$D(SR)_{mi} = \sum_{l} D(S)_{ml} D(R)_{li} = \{ D(S) D(R) \}_{mi} \qquad (٩ - ٢٠)$$

أو :

$$D(SR) = D(S) D(R) \qquad (٩ - ٢١)$$

أي إن جداء تمثيل الزمر يتم بنفس الطريقة لجداء تحويلات التناظر .

تعريف الاومومورفيس Homomorphous :

إذا كان g_i عنصر من الزمرة G و g'_i عنصر من الزمرة G' بحيث $g_i g_k = g_k$

و $g'_r . g'_j = g'_k$ عندها يقال عن الزمرتين أنهما أومومورفيتين . .

عندما يكون لدينا مجموعة من تحويلات التناظر .... , R , Sتشكل زمرة ومطابقة للتمثيلات ...... D (R) , D (S) والتي تخضع كما تدل المعادلة (٩ — ٢١) لجداء الزمر ذاته عندئذ تشكل مجموعـــة التمثيلات زمرة تكـــون أومورفيس مع زمرة تحويلات التناظر .

تعرف زمرة التمثيلات بـ تمثيل لزمرة التناظر .

— هذه المصفوفات تتطلب تمثيل خاص للزمرة يعتمد على توابع $f_1 , f_2 , \ldots$ و $f'_1 , f'_2 , \ldots$ ترتبط بالعلاقة التالية :

$$f'_m = \sum_{n=1}^{N} f_n M_{nm} \qquad m = 1 , 2 , \ldots , N$$

أو :

$$(f'_1 , f'_2 , \ldots , f'_n) = (f_1 , f_2 \ldots f_n) \; M \qquad (٢٢ - ٩)$$

حيث M مصفوفة التحويلة لـ M_{nm} والطريق الأقصر في الكتابة :

$$f' = (f) \; M \qquad (٢٣ - ٩)$$

إذا طبقاً لتحويلة التناظر R وجدنا التمثيل D (R) مع الحفاظ على التوابع f_i والتمثيل D′ (R) مع مراعاة التوابع f'_i بحيث :

$$r (f) = (f) . D \; (R)$$

و :

$$r (f') = (f') \; D' (R) \qquad (٢٤ - ٩)$$

عندئذ نعوض 23 ومقلوبها :

$$M \; M^{-1} = 1 \text{ حيث } (f') \; M^{-1} = (f) \qquad (٢٥ - ٩)$$

ومن (٩ — ٢٤) :

$$r(f')\, M^{-1} = (f')\, M^{-1}\, D(R) \qquad (\text{٩ — ٢٦})$$

بضرب طرفي العلاقة من اليمين بـ M نحصل على :

$$r(f') = (f')\, M^{-1}\, D(R)\, M \qquad (\text{٩ — ٢٧})$$

بمقارنة العلاقة (٩ — ٢٧) والعلاقة الثانية في (٩ — ٢٤) نجد أن :

$$D'(R) = M^{-1}\, D(R)\, M \qquad (\text{٩ — ٢٨})$$

والمعروفة بعلاقة المشابهة Similaity .

مثـال :

ليكن f_1 و f_2 ولتكن عملية الدوران بزاوية α حول المحور z والذي يقود إلى التمثيل $D\{c(\alpha)\}$ في العلاقة 14 ولنختر التابعين

$$f^{+} = f_1 + i\, f_2$$

$$f^{-} = f_1 - i\, f_1$$

نحصل على التمثيلات المختلفة لنفس العملية عن طريق إيجاد معادلة المصفوفة التي تربط $f^{\mp}$ بـ f_1 و f_2 وهي :

$$(f^{+}, f^{-}) = (f_1, f_2) \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{bmatrix} \qquad (\text{٩ — ٢٩})$$

أي أن :

$$M^{-1} = \tfrac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{bmatrix}, \quad M = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{bmatrix} \qquad (\text{٩—٣٠})$$

ومن المعادلة (٩ — ٢٨) يكون التمثيل في القاعدة $f^{\mp}$ هو :

$$D'\{c(\alpha)\} = \tfrac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{bmatrix}$$

$$= \tfrac{1}{2}\begin{bmatrix} \cos\alpha + i\sin\alpha & 0 \\ 0 & \cos\alpha - i\sin\alpha \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} \end{bmatrix} \qquad (٩ - ٣١)$$

بهذه الطريقة جعلنا التمثيل D (R) قطري diagonal أي هنالك عناصر قطرية فقط .

تعريف الترافق Conjngale : إذا كان g_i و g_j عنصران من الزمـــرة G وإذا وجـــد عنصر g_k من G بحيث $g_i = g_k^{-1}\, g_j\, g_k$ عندهـــا يقال عن العنصران g_i و g_j مترافقان ومن السهل رؤية تعلق هـــذا بشرط التشابهية Similarity لذلك يمكن أن نأخذ تمثيل خاص لزمرة ونتحقق بأن شرط الترافق محقق إذا وجد عنصر من الزمرة g_k بحيث :

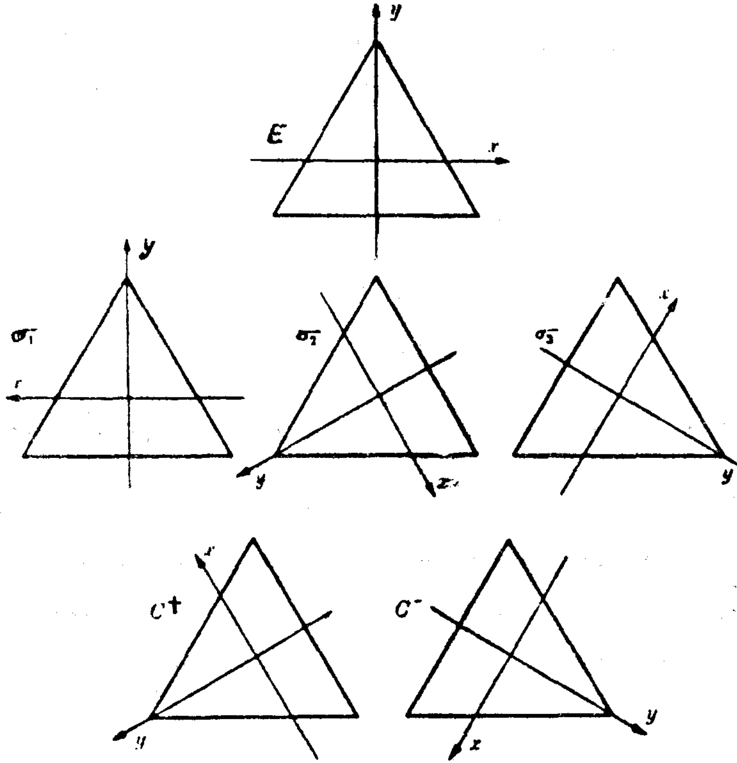
$$D(g_i) = D(g_k)^{-1}\, D(g_j)\, D(g_k) \qquad (٩ - ٣٢)$$

إذا قارنا هذه العلاقة مع المعادلة (٩ — ٢٨) و (٩ — ٢٩) نرى بأن ترافق تمثيلين يؤدي إلى أنهما يطابقان نفس العملية للزمرة ، لكن تشكل باحترام للمحاور التي تربط الأصل بتحويلة التناظر .

مثـــال :

زمرة التناظر التي تترك مثلث متساوي الأضلاع لامتغير inveriant الشكل (٩ — ٣) يبين تحويلات التناظر لهذه المجموعة وهي E تحويلة المطابقة .

ثلاث إنعكاسات عبر مستويات تقطع زوايا المثلث $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$. ودورانات حول مبدأ الإحداثيات : دوران عكس عقارب الساعة بزاوية $120°$ c^+ ودوران مع عقارب الساعة بزاوية $120°$ c^- وهو مكافـــىء للدوران بعكس عقارب الساعة بزاوية $240°$.



The symmetry transformations in the group C_{3v}.

شكل (٩ — ٣)

نرمز لهذه الزمرة بـ c_{3v} وعناصرها ستة . وهذه الزمرة تحتوي عمليات لثلاثة أنواع فيزيائية مميزة ؛ المطابقة والإنعكاس والدوران .

يمكن لعناصر الزمرة أن تقسم إلى ثلاث صفوف . ومن الشكلين (٩ — ٣) و (٩ — ٤) نرى أن c^+ و c^- مترافقان .

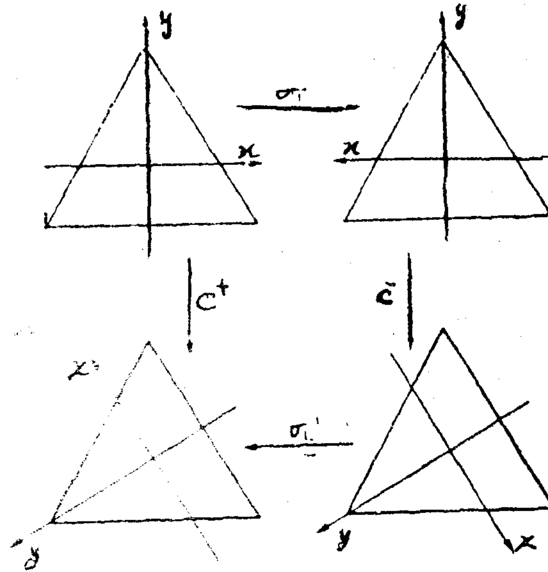
كما أن الجداء $\sigma^{-1} c^+ \sigma_1$ هو عنصر من الزمرة (حسب تعريف الزمرة) .

سؤال :

هل عناصر الإنعكاس مترافقة إثنان إثنان .

الحـــل :

طبعاً أما عناصر الإنعكاس والدوران فهي غير مترافقة .



The conjugacy of C^- and C^+.

شكل (٩ — ٤)

لنوجد الآن التمثيل . لذلك نختار ثلاث توابع كقاعدة $f_1 = x$, $f_2 = y$ و $f_3 = z$ ويمكن أن نربط x, y, z بـ r :

$$\frac{x}{r} = \sin\theta \, . \cos\Phi$$

$$\frac{y}{r} = \sin . \theta \sin\Phi \quad \text{و} \quad z / r = \cos 0$$

تحت تأثير العناصر الستة للزمرة c_{3v} وبالعودة إلى الشكل (5 , 3) من السهـل إيجاد الجدول (٩ — ١) الذي يبين كيف تتغير التوابع عند خضوعها لتحويلات التناظر :

	f_1	f_2	f_3
E	f_1	f_2	f_3
σ_1	$-f_1$	f_2	f_3

σ_2	$\frac{1}{2} f_1 - \frac{1}{2} (\sqrt{3}/2) f_2$	$-\frac{1}{2} \sqrt{3} f_1 - \frac{1}{2} f_2$	f_3
σ_3	$\frac{1}{2} f_2 + \frac{1}{2} \sqrt{3} f_2$	$\frac{1}{2} \sqrt{3} f_1 - \frac{1}{2} f_2$	f_3
c^+	$-\frac{1}{2} f_1 - \frac{1}{2} \sqrt{3} f_2$	$(\sqrt{3}/2) f_1 - \frac{1}{2} f_2$	f_3
c^-	$-\frac{1}{2} f_1 + \frac{1}{2} \sqrt{3} f_2$	$-\frac{1}{2} \sqrt{3} f_1 - \frac{1}{2} f_2$	f_3

جدول (٩ — ١)

حصلنا على السطرين الأخيرين في الجدول بالاعتماد على العلاقة (٩ — ١٤) والعلاقة (٩ — ١٣) تسمح لنا بإيجاد التمثيل مثلاً تمثيل σ_1 يجب أن تتحقق علاقة المصفوفة :

$$(-f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3)\, D(\sigma_1) \qquad (٩ - ٣٣)$$

وبالتالي فإن :

$$D(\sigma_1) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (٩ - ٣٤)$$

ومنه :

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (٩ - ٣٥)$$

$$D(\sigma_1) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad D(\sigma_2) = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D(\sigma_3) = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (٩ - ٣٦)$$

$$D(c^{+}) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} , \quad D(c') = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(٩ — ٣٧)

من هذه المصفوفات أو حتى من الجدول (5 , 1) فالتابع f_3 لا يمزج أبداً مع التوابع الأخرى وذلك بأي تحويل تناظر وكنتيجة فالتمثيل يمكن أن يوضع كما يلي :

$$D(R) = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} D^{(\cdot)}(R) \\ \text{لأجل } f_1, f_2 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 0 & 0 \end{matrix} & \begin{bmatrix} D^{(1)}(R) \\ \text{لأجل } f_3 \end{bmatrix} \end{bmatrix} \qquad (٩—٣٨)$$

كنتيجة يمكن فصل f_3 عن التابعين الآخرين وكتابة سطر الشعاع الذي يخصهما، مثال المعادلة (٩ — ٣٣) $S\,(f_1 , f_2 , f_3)$ والتمثيل الذي نشاهده في العلاقة (٩ — ٣٨) يدعى بالجمع المباشر للتمثيل $D^{(2)}$, $D^{(1)}$ المحمولين على القاعدتين (f_1 , f_2) , f_3 على التوالي .

التمثيلات الناتجة بأحد القاعدتين (f_1 , f_2) أو f_3 يمكن إيجادها من العلاقات (٣٧ — ٣٥) وتكتب بصورة منفصلة كما في الجدول (٩ — ٢)

	E	σ_1	σ_3	c^{+}	c^{-}
f_3	1	1	1	1	1

$$(f_1\,,f_2)\quad \begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ \sqrt{3}/2 & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

جدول (٩ ــ ٢) تمثيلان غير قابلة للإرجاع (للاختزال) محمولة على التوابع $f_1\,,f_2$ و f_3 في الزمرة c_{3v} .

في البداية أخذنا التمثيل محمول عــلى ثلاثة توابع $f_1\,,f_2\,,f_3$ أي مصفوفات (3×3) وأن هذه التمثيلات يمكن أن ترجــع (تخزل) إلى تمثيلات بمصفوفات (2×2) ومصفوفات أحادية البعد في الزمرة c_{3v} .

لايمكن للمصفوفات ثنائية البعد أن تختزل (ترجع) إلى مصفوفة إحادية البعد وذلك باختيار مناسب لتركيب خطي من f_1 و f_2 يؤدي الى مصفوفة قطرية لكل تمثيل ويمكن القول بأن التوابع $f_3\,,f_2\,,f_1$ تحمل تمثيلان غير قابلان للإرجاع .

٩ ــ ٣ ــ نظرية التعامد العظمى : The great arthogonality theorem

لن نتطرق لبرهانها وإنما يعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$\sum_{R} D^i(R)^*_{mn}\, D^j(R)_{m'n'} = (h|l_i)\,\delta_{ij}\,\delta_{mm'}\,\delta_{nn'} \qquad (٩ - ٣٩)$$

حيث h عدد عناصر الزمــرة أو رتبتها و $D^i(R)$ تمثيل للعملية R ندعوه بـ Γ^i $D^i(R)_{mn}$ عناصر المصفوفة .

l_i بعد هذا التمثيل .

لنطبق على تمثيــلات الزمرة c_{3v} المحمولة على التوابع $f_1\,,f_2$ و f_3 والمعطاة بالجدول (5 . 2) .

إذا كان Γ^i تمثيل إحادي البعد عندئذ $l_i = 1\,,\, h = 6$ (عناصر الزمرة) وبتطبيق العلاقة (٩ ــ ٣٩) نجد :

$$\sum_{R} D^i(R)\, D^i(R) = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = 6/1 = 6 \qquad (٩ - ٤٠)$$

أما إذا أخذنا التمثيل ثنائي البعد كمثال آخر فالمجموع :

$$\sum_{R} D^{i}(R)_{12}\, D^{i}(R)_{11} = 0.1 + 0 \times (-1) + (-\sqrt{3}/2)(1/2) + (\sqrt{3}/2 \cdot 1/2 +$$

$$(\sqrt{3}/2)(-1/2) + (-1/2)(-\sqrt{3}/2) = 0 \qquad (٩ - ٤١)$$

٩ - ٤ - الخواص Characters :

لأسباب عديدة ليس من الضروري أن نعرف بصورة واضحة تركيب التمثيلات لذلك فهناك كمية تحمل أغلب المعلومات المفيدة التي تحويها التمثيلات تسمى بخواص العملية وتعرف خواص عملية بأنها أثر التمثيل (مجموع العناصر القطرية في المصفوفة) للعمليـــــة .

سندعو أثر مصفوفة $D(R)$ بالخواص $\chi(R)$. وتأتي أهمية الخواص من كونها لامتغيرة تحت تأثير تحويلة التشابهية .

خواص العمليات التي تشكل صف تكون نفسها صف . ويمكن البرهان على لاتغير الخواص كما يلي :

$$\chi(R) = \sum_{m} D(R)_{mm} \qquad (٩ - ٤٢)$$

ولنأخذ خواص عملية أخرى S ترتبط بـ R بتحويلة التشابه :

$$\chi(S) = \sum_{m} D(S)_{mm} \qquad (٩ - ٤٣)$$

$$D(S) = M^{-1} D(R) M \qquad (٩ - ٤٤)$$

حيث M هي مصفوفة تحقق

$$f_{mn} = (M M^{-1})_{mn} \quad , \quad M M^{-1} = M^{-1} M = I$$

وحسب قواعد ضرب المصفوفات :

$$\chi(S) = \sum_{m}\sum_{n}\sum_{l} (M^{-1})_{mn} D(R)_{nl} M_{ln} \qquad (٩ - ٤٥)$$

لكن عناصر المصفوفات في هذه الحالة مرقمة بسهولة وبالتالي فهي متبادلة . عناصر المصفوفة M والمصفوفة M^{-1} يمكن أن تحمل سوية والمجموع سيكون على m :

$$\chi(S) = \sum_{m}\sum_{n}\sum_{l} M_{lm} (M^{-1})_{mn} D(R)_{nl} = \sum_{n}\sum_{l} \delta_{ln} D(R)_{nl}$$

$$= \sum_{n} D(R)_{nn} = \chi(R) \qquad (٩ - ٤٦)$$

أي أن خواص العمليات المرتبة بتحويلة مشابهة تكون نفسها . ويرمز للأثر بـ Tr

$$\mathrm{Tr}\, M \equiv \sum_{n} M_{nn} \qquad (٩ - ٤٧)$$

ومن خواص الأثر أيضاً :

$$\mathrm{Tr}\, A.B.C = \mathrm{Tr}\, C.A.B = \mathrm{Tr}\, B.C.A = \mathrm{Tr}\,(A.B.C) \qquad (٩ - ٤٨)$$

وبرهان هذه العلاقة قائم على كون عناصر المصفوفة متبادلة وبالتالي :

$$\mathrm{Tr}\, A\, B\, C = \sum_{l}\sum_{m}\sum_{n} A_{lm} B_{mn} C_{nl} = \sum_{l}\sum_{m}\sum_{n} c_{nl} A_{Am} B_{mn} =$$

$$= \mathrm{Tr}\, C\, A\, B \qquad (٩ - ٤٩)$$

يمكن أن نستخدم نظرية التعامد العظمى لإيجاد تعامد الخواص . من المعادلة 39 نضع $m = n$, $m' = n'$ عندئذ فالمجموع على m , m' فنحصل على :

$$\sum_{m}\sum_{m'}\sum_{R} D^i(R)^*_{mm} D^j(R)_{m'm'} = \sum_{m}\sum_{m'} \delta_{ij}\,\delta_{m'm'}(h/l_i) \qquad (٩-٥٠)$$

يعبر طرف اليسار مباشرة عن مجموع جداء الخواص.وطرف اليمين عن مجموع يتناسب مع المجموع على $\delta_{mn'}$ وبما أن $\delta_{mm} = 1$ إذا كان $m = m'$ وفي التمثيل ذو البعد l_i يوجد l_i قيمة لـ m فالمعادلة (٩ — ٥٠) تكتب :

$$\sum_{R} \chi^i(R)^*\, \chi^i(R) = h\,\delta_{ij} \qquad (٩-٥١)$$

هذه المعادلة المهمة ، وحيث المجموع على كل عمليات الزمرة ، يمكن أن تبسط أكثر إذا وضعنا العلاقة (٩ — ٤٦) .. فخواص كل العمليات التي تشكل صف تكون واحدة ، وحتى نتمكن من إدخال عدد من المرات لعملية تدخل في صف $N(R)$ عندئذ المجموع على الصفوف :

$$\sum_{C(R)} \chi^i\{C(R)\}^*\, \chi^j\{C(R)\}\, N(R) = h\,\delta_{ij} \qquad (٩-٥٢)$$

حيث $C(R)$ تمثل صف خاص للعمليات .

بما أن i هي دليل التمثيلات للزمرة ينتج أن عدد التمثيلات لايتجاوز عدد الصفوف ومنه نجد القيمة المهمة .

(٩ — ٥٣) عدد التميلات غير القابلة للإرجاع لزمرة = عدد الصفوف في الزمرة

وأيضاً :

$$\sum_{i} l_i^2 = h \qquad (٩-٥٤)$$

كمثال على ما سبق نأخذ الزمرة C_{3v} ولنرى إذا كان هناك تمثيلات أخرى غير قابلة للإرجاع لهذه الزمرة غير تلك التي وجدت سابقاً . لذلك يجب بناء جدول الخواص

للعمليات وللتمثيلين غير القابلين للإختزال .

ومن المؤكد ، أنه عند عمل الجمع على العناصر القطرية في التمثيلات ، أن الخواص لكل العناصر (الأعضاء) لصف معطى تكون نفسها .

نرمز بـ A_1 للتمثيلات أحاديــة البعد و E التمثيلات ثنائية البعد ويكون جدول الخواص للزمرة C_{3v} كما في الجدول التالي (٩ — ٣) .

رمز التمثيل	E	3σ	$3\,C_3$	صف العنصر القاعدة المختارة
A_1	1	1	1	$f = z$
E	2	0	-1	$f = x, y$

جدول (٩ — ٣) جزء من جدول خواص الزمرة C_{3v}

نلاحظ في هذا الجدول بأن العناصر قسمت إلى صفوف بحيث يشار لعدد العناصر في الصف برمز العمود Column label C_n تمثــل دوران بزاوية $2\pi/n$ راديان .

الجدول السابق غير كامل وحسب العلاقة (٩ — ٥٣) يوجد ثلاثة تمثيلات غير قابلة للإختزال وكذلك هناك ثلاثة صفوف .

إذا كان l_3 هو بعد هذا التمثيل فحسب العلاقة 54 نجد :

$$1^2 + 2^2 + l_3^2 = 6$$

وبالتالي $l_3 = 1$ أي أن التمثيل الناقص احادي البعد . ويمكن الحصول على خواص التمثيل الناقص بتطبيق العلاقة (٩ — ٥٢) لذلك نحتاج لثلاث معادلات لمعرفة ثلاثة خواص فإذا كان $\chi^{(3)}$ هي الخواص المطلوب فعندئذ .

$$\chi^{(3)}(E)^2 + 3\,\chi^{(3)}(3\,\sigma)^2 + 2\,\chi^{(3)}(2\,C_3) = 6 \qquad i = j$$

$$1.\chi^{(3)}(E) + 3.1.\chi^{(3)}(3\sigma) + 2.1.\,\chi^{(3)}(2\,C_3) = 0$$

$i \neq j$ من أجل احادي البعد A_1 ثنائي البعد E

$$2\,\chi^{(3)}(E) + 3.0\,.\,\chi^{(3)}(3\sigma) - 2.1\,\chi^{(3)}(2\,C_2) = 0$$

(٩ — ٥٥)

بحل المعادلات الثلاث نجد :

$\chi^{(3)}(E) = 1$ و $\chi^{(3)}(3\,\sigma) = -1$ و $\chi^{(3)}(2\,C_3) = 1$

	E	3 σ	2 C_3
A_1	1	−1	1

ويستطيع القارىء أن يبرهن على أن التابع $x^3 - 3\,x\,y^2$ هو قاعدة مناسبة لهذا التمثيل .

٩ — ٥ — إرجاع التمثيلات The reduction of a representation :

من الممكن أن نرتب التوابع كحدود للتمثيلات غير القابلة للإرجاع المشكلة لزمرة تحويلات التناظر لمجموعة. وهذا تعميم لتماثل التوابع وحتى الآن لم يتم كيف نحدد التمثيلات غير القابلة للإرجاع القائمة على تابع إختياري .

في بداية هذا الفصل رتبنا التوابع فـــردية أو زوجية وذلك عندما نعوض بـ — x وأي تابع عندئذ يقسم إلى تابع فردي وتابع زوجي .

$$F(x) = \tfrac{1}{2}\{F(x) + F(-x)\} + \tfrac{1}{2}\{F(x) - F(-x)\} = g(x) + f(x)$$

ولنبحث عن التحليل المشابه في الحالة العامة :

إذا كان لدينا مجموعة من التوابع تحول بطريقة شرحت سابقاً لتشكل زمرة عناصرها تمثيلات D (R) فسؤالنا هو لتحديد كيفية إرجاع زمرة التمثيلات أو تمثيل الزمرة في الشكل القطري ، والتحويلة التي تؤدي هذا الغرض هي تحويلة التشابه (المشابهة) وقد رأينا بأن هذه تجعل أثر التمثيلات لامتغير .. إلا أن خواص العملية سيكون نفسه بعد التقطير (جعل المصفوفة قطرية) كما كان قبل ذلك ، وبهذا يمكن أن نكتبه كمجموع لخواص التمثيلات غير القابلة للأرجاع التي نبحث عن إرجاعها أي :

$$\chi(R) = \sum_i a_i \chi^i(R) \qquad (٩ - ٥٦)$$

a_i هي معاملات لخـــواص التمثيل غـــير القابلة للإرجاع الذي نبحث عنه . ويتم الحصول عليها بسهولة باستخدام علاقة التعامد للخواص : لنضرب طرفي العلاقة 56 بحد $\chi^i(R)^*$ وبالجمع على كل عناصر الزمرة ككل :

$$\sum_R \chi^j(R)^* \chi(R) = \sum_R \sum_i \chi^j(R)^* \chi^i(R)\, a_i$$

$$= \sum_i h\, \delta_{ij}\, a_i = h\, a_j \qquad (٩ - ٥٧)$$

وبالتالي فإن a_i تعطى بـ :

$$a_i = h^{-1} \sum_R \chi^i(R)^* \chi(R) \qquad (٩ - ٥٨)$$

يمكن أن تعبر هذه القاعدة عن جمع على الصفوف وتطبق غالباً بالبحث . في الزمرة C_{3v} تكون الخـــواص للصفوف الثلاث 3.1.0 على الترتيب $E . \sigma . C_3$ وعندئذ يمكن أن نستخلص بتفحص الجدول (5,3) بأن التمثيلات غير القابلة للإرجاع هي $E + A_1$.

٩ — ٦ — تحديد القواعد للتمثيل :

The determination of a basis for a representation

لنحدد التركيب لمجموعة من توابع معطية تعطي تمثيل خاص غير قابل للارجاع . في البدايـــة لتكن التوابع $f^i_1, f^i_2, \ldots, f^i_{l_i}$ قواعد للتمثيل ذو البعد $l_i\ (\Gamma^i)$ ولزمرة مرتبتها h . وليكن r مؤثر يعطى تأثيره بالعلاقة :

$$r\,(f_1^i, f_2^i, \ldots, f_{l_i}^i) = (f_1^i, f_2^i, \ldots, f_{l_i}^i)\, D^i(R) \qquad (٩ - ٥٩)$$

يميز كل تابع بدليلين واحد يعود للتمثيل والآخر لوضعه في شعاع السطر . ولنرى

تأثير r على أحد التوابع

$$r\, f_n^{\,i} = \sum_m f_m^{\,i}\, D^i(R)_{mn} \qquad (٩ - ٦٠)$$

لنضرب طرفي العلاقة بـ $D^j(R)_{m'n'}$ ولنجمع على كل عناصر R .

$$\sum_R D^j(R)^*_{m'n'}\, r\, f_n^{\,i} = \sum_R \sum_m f_m^{\,i}\, D^j(R)^*_{m'n'}\, D^i(R)_{mn}$$

$$= \sum_m (h|l_i)\, f'_m\, \delta_{m'm}\, \delta_{n'n}\, \delta_{ij} \qquad (٩ - ٦١)$$

$$= (h/l_i)\, f^i_{m'}\, \delta_{n'n}\, \delta_{ij}$$

ولندخل مؤثر الاسقاط :

$$P^j_{m'n'} \equiv (l_j|h) \sum_R D^j(R)^*_{m'n'}\, r \qquad (٩ - ٦٢)$$

والمعادلة السابقة تصبح :

$$P^j_{mn}\, f^i_{n'} = f^i_m\, \delta_{nn'}\, \delta_{ij} \qquad (٩ - ٦٣)$$

إذا كان $j = i$ و $n = m'$ فإن

$$P^i_{mn}\, f^i_n = f^i_m \qquad (٩ - ٦٤)$$

إن فعل مؤثر الاسقاط يكون بأن يولد من تابع في الوضعية n داخل شعاع السطر تابع في الوضعية m . أي إذا علمنا واحد من توابع القاعدة لتمثيل فيمكننا أن نولد الباقي $l_i - 1$. عندما تكون $m = n$ و $i = j$ في المعادلة (٩ — ٦٣) نجد مفعول مؤثر الأسقاط :

$$P^i_{mm}\, f^i_n = f^i_m\, \delta_{mn} \qquad (٩ - ٦٥)$$

ليكن التابع F ونريد تحديد المركبة في الوضعية n لشعاع السطر المحمول على التمثيل Γ^i للزمرة . لذلك سنفرض أن F يكتب كمجموع توابع هي قاعدة لكل التمثيلات غير القابلة لارجاع للزمرة :

$$F = \sum_{i} \sum_{n=1}^{l_i} f^i_n \qquad (٩-٦٦)$$

$$P^j_{mm} F = \sum_{i} \sum_{n=1}^{l_i} P^j_{mm} f^i_n = \sum_{i} \sum_{n} f^i_n \delta_{ij} \delta_{nm}$$

$$= f^j_m \qquad (٩ - ٦٧)$$

يمكن أن نوجد علاقة مؤثر الاسقاط كتابع لخواص . إذا كتبت العلاقة (٩ — ٦٧) بصورة كاملة وباستخدام تعريف مؤثر الأسقاط (علاقة ٩ — ٦٢) نحصل على النتيجة التالية :

إذا كان الجمع على m :

$$\sum_{m} f^j_m = (l_i|h) \sum_{m} \sum_{R} D^j(R)^*_{mm}\, r\, F \qquad (٩-٦٨)$$

$$= (l_i|h) \sum_{R} \chi^j (R)^*\, r\, F$$

يمكن أن ندخل مؤثر جديد P له التأثير التالي على التابع F .

$$P^j F = \sum_{m} f^j_m \qquad (٩-٦٩)$$

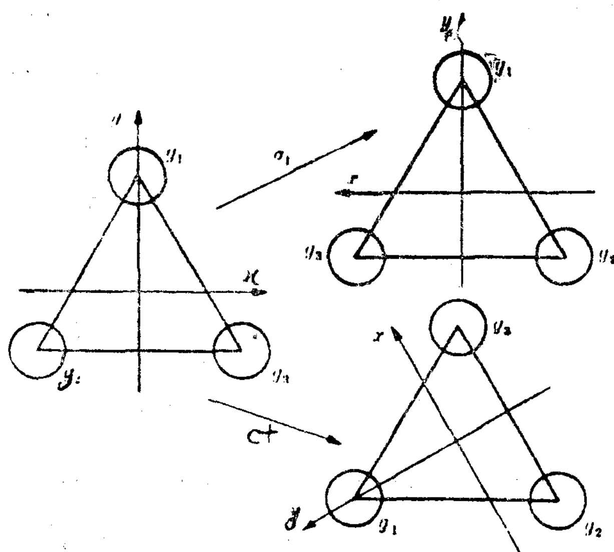
$$P \equiv (l_i|h) \sum_{R} \chi^j (R)^*\, r \qquad (٩-٧٠)$$

مفعول هذا المؤثر هو الاسقاط الخارجي لتابع عام هو مجموع لتوابع القاعدة المحمولة على التمثيل Γ^i . ليكن g_1 , g_2 , g_3 ثلاثة توابع تمثل بثلاثة دوائر على رؤوس مثلث متساوي الأضلاع شكل (5,5) ويمكن أن تكون كمثال مدارات 1s للهيدروجين في الامونياك .

تمت العمليات المطابقة (E) ، الانعكاس (σ_1) والدوران (C^+) تصبح التوابع كما في الجدول (٩ — ٤) وكما في الشكل (٩ — ٥) :

	g_1	g_2	g_3
E	g_1	g_2	g_3
σ_1	g_1	g_3	g_2
C^+	g_3	g_1	g_2

جدول (٩ — ٤)



The effect of the operation σ_1, E, and C^+ on the labelling of the functions g_1, g_2 and g_3.

شكل (٩ — ٥)

من الضروري اعتبار عملية واحدة فقط لكل صف لذلك نعطيها مع الخواص لتمثيل وهذه كما نعلم تكون ذاتها لكل أعضاء الصف . وحسب الجدول السابق يمكن أن نبني تمثيلات العمليات الثلاث المحمولة على القواعد (g_1 , g_2 , g_3) ومنه نحصل على المصفوفات التالية :

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad D(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad D(C^+) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

وخواصها على التوالي :

وكقاعدة نجـــد بأن عدد الخواص مساوٍ لعدد التوابع اللامتغيرة تحت عملية جدول (٩ — ٤) يمكن أن نستخدم العلاقة (٩ — ٥٨) لتحديد التمثيلات غير القابلة للإرجاع المحمولة على التوابع الثلاثـــة . نستخدم جدول الخواص للزمرة C_{3v} جدول (٥ — ٣) والسطر الأخير في الجدول . فعدد المرات حيث ينتج التمثيل غير القابل للإرجاع A_1 يعطى بالعلاقة (٩ — ٥٨) وهو :

$$(1/6)[1 \times 3 + 3 \times 1 \times 1 + 2 \times 1 \times 0] = 1$$

وعدد مرات A_2 الناتجة :

$$(1/6)[1 \times 3 - 3 \times 1 \times 1 + 2 \times 1 \times 0] = 0$$

وعدد مرات E الناتجة :

$$(1/6)[2 \times 3 + 3 \times 0 \times 1 - 2 \times 0 \times 1] = 1$$

ملاحظة : الجمع على العناصر أو مرات الصفوف (عدد العناصر في كل صف) .
التوابع عندئذ تحمل التمثيلات $A_1 + E$.

لتطبيق تقنية الإسقاط على حالتنا هذه يجب أن نغير المعادلتين (٩ — ٦٩) و (٩ — ٧٠) . إذا كان $F = (g_1 , g_2 , g_3)$ فتقنية الاسقاط تعدل كما يلي :

$$r\, g_m = \sum_n g_n\, D(R)_{nm} \qquad (٩-٧١)$$

نفرض بأن كل تابع g_m هو مجموع على القواعد f_l^i :

$$g_m = \sum_i \sum_l \sum f^i{}_l$$

والمعادلة (٩ — ٧١) تصبح :

$$r\, g_m = \sum_i \sum_l \sum_n f^i{}_l\, D^i(R)_{ln} \qquad (٩ - ٧٢)$$

إذا ضربنا بـ $D^j(R)^*{}'_l{}'_n$ وجمعنا على R فعلاقة التعامد العظمى تسمح لنا أن نكتب :

$$\sum_R D^j(R)^*{}'_l{}'_n\, r\, g_m = \sum_R \sum_i \sum_l \sum_n f^i{}_l\, D^j(R)'_l{}'_n\, D^i(R)_{ln}$$

$$= (h|l_i)\, f^j{}_l{}' \sum_n \delta_{nn'} \qquad (٩ - ٧٣)$$

إذا وضعنا $n' = l'$ وجمعنا على n' :

$$\sum_{n'} \sum_R D^j(R)^*{}_{n'n'}\, r g_m = (h|l_i) \sum_{n'} \sum_n f^j{}_{n'}\, \delta_{nn'} \qquad (٩ - ٧٤)$$

ومن ناحية أخرى .

$$\sum_R \chi^j(R)^*\, r\, g_m = (h|l_i) \sum_n f^j{}_n \qquad (٩ - ٧٥)$$

وباستخدام مؤثر الإسقاط P^j نجد :

$$P^j\, g_m = \sum_n f^j{}_n \qquad (٩ - ٧٦)$$

إذا أخذنا كل مركبة من F بدورها وطبقنا مؤثر الإسقاط المعطى بالعلاقة (٩ — ٧٠) سنولد مجموعة من توابع تكون قواعد للتمثيلات غير القابلة للإرجاع للزمرة . والطريقة واحدة سواء أكان F مجموعة توابع أو تابع واحد فقط .

لنطبق العلاقة (٩ — ٧٦) على المثال (g_1 , g_2 , g_3) والجـــدول (٩ — ٤) سيكمل . لذلك لنوجد الآن بالمجموع على العناصر ومن السهل اشتقاق التحويلات المعطاة في الجدول (٩ — ٥) .

التابع المحمول على التمثيل أحادي البعد A_1 يحصل عليه بسهولة بتطبيق العلاقة (٩ — ٧٦) . إذا طبقناه على التابـــع g_1 يمكن أن نستخدم (٩ — ٧٠) والجدول (٩ — ٥) يعطي :

$$f(A_1) = (1/6)\, g_1 + (1/6)\, g_1 + 1/6\, g_2 + 1/6\, g_3 + 1/6\, g_3 + (1/6) / g_5 =$$

$$= (1/3)\,(g_1 + g_2 + g_3) \qquad (\text{٧٧ — ٩})$$

حصلنا على هذه النتيجة بضرب كامل العامود تحت g_1 في الجـــدول (٩ — ٥) بـ 1/6 (= بعد / مرتبة) ، وهذا إشراك لمؤثر الاسقاط .

إذا طبقنا هذا على التابعان الآخران فسنحصل على نفس النتيجة ونوجد تركيب التوابع المطلوبة لقواعد التمثيل غير القابلة للارجاع A_1 للزمرة .

$$f(A_1) = g_1 + g_2 + g_3 \qquad (\text{أ — ٧٧ — ٩})$$

نفس الطريقة نستخدمها لإيجاد قواعد التمثيل ثنائي البعد E وفي هذه الحالة سنتوقع جواب غامض لذلك نعرف بأن مؤثر الإسقاط سيختار فقط مجموع تابعي قاعدة ، عندما يطبق $P(E)$ على كل تابع g_n وبالدور نحصل على :

$$\left.\begin{aligned} P(E)\, g_1 &= 1/3\,(2\, g_1 - g_2 - g_3) \\ P(E)\, g_2 &= 1/3\,(2\, g_2 - g_3 - g_1) \\ P(E)\, g_3 &= 1/3\,(2\, g_3 - g_1 - g_2) \end{aligned}\right\} \qquad (\text{٧٨ — ٩})$$

	g_1	g_2	g_3
E	g_1	g_2	g_3
σ_1	g_1	g_3	g_2
σ_2	g_2	g_1	g_3
σ_3	g_3	g_2	g_1
C^+	g_3	g_1	g_2
C^-	g_2	g_3	g_1

جدول (٩ — ٥)

مجموع هذه التوابع يكون صف وأي تابع يمكن التعبير عنه بدلالة التابعان الآخران والجملة غير مستقلة خطياً . ولمعرفة ذلك نبحث فقط عن تابعين ولإيجاد قاعدة التمثيل ثنائية البعد يمكن أن نختار $1/3\,(2g_1 - g_2 - g_3)$ كواحد من الزوج ، هـذا التركيب متناظر بالنسبة لـ σ_1 (بسهولة يمكن التأكد من ذلك) لهذه العملية التبديلية فقط g_3 , g_2 ويمكن أن نأخذ تركيب لتركيبين آخريين مع تغير الإشارة غير متناظر بالنسبة لـ σ_1 .

مثل هذا التركيب :

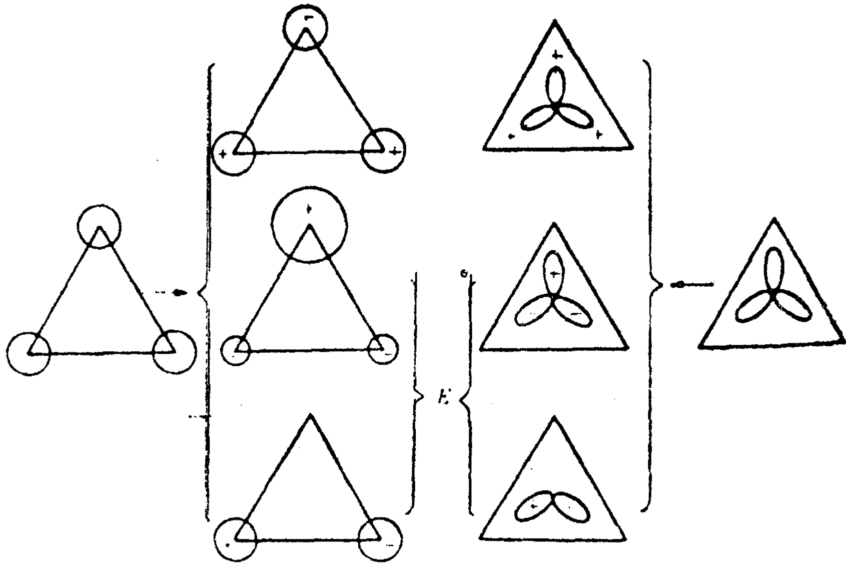
$$1/3\,(2g_2 - g_3 - g_1) - 1/3\,(2g_3 - g_1 - g_2) = g_2 - g_3$$

إذاً نحصل على تابعين هما قدعة للتمثيل غير القابل للإرجاع E :

$$\left.\begin{aligned} f_1(E) &= 2\,g_1 - g_2 - g_3 \\ f_2(E) &= g_2 - g_3 \end{aligned}\right\} \qquad (٩ - ٧٩)$$

الشكل التالي (٩ — ٦) : تركيب التوابع التي تكون قواعد للتمثيلات غير القابلة للإرجاع E , A_1 للزمرة C_{3v} .

$f_{1,2}(E)$ و $^{16}f_3(A_1)$ يشكلان من مجموعتين مختلفتين من توابع القاعدة .



The combinations of functions that are bases for the irreducible representations A_1 and E of the group C_{3v}, that is, the functions $f(A_1)$ and $f_{1,2}(E)$ formed from two different sets of basis functions.

شكل (٩ — ٦)

ملاحظة : إن التركيبين السابقين ليسا فقط الوحيدين لكن هذا خاضع لاختيار حساس .

٩ — ٧ — الجداء المباشر للزمر Direct product groups :

لنفرض أن $E, g_2, g_3, \ldots . g_h$ عناصر الزمرة G ذات الرتبة h و $E', g'_2, g'_3, \ldots, g'_h$ عناصر الزمرة G' ذات الرتبة h' حيث العنصر المشترك في الزمرتين هو E وعناصر الزمرتين متبادلة $(g_i\, g_j' = g'_j\, g_i)$ عندئذ جداء كل عنصر من G مع كل عنصر من G' هو عنصر من زمرة الجداء $G'' = G\, G'$ يمكن أن نرى أن عناصر G'' تشكل زمرة إذا تحققت الشروط السابقة لذلك نضرب كلا العنصرين مع بعضهما ونكتب :

$$(g_i\, g'_j)\,(g_k\, g'_i) = g_i\, g_k\, g'_j\, g'_i = g_m\, g'_n \qquad (٩ — ٨٠)$$

أيضاً جداء أي عنصرين من G'' هو عنصر من G'' ومرتبة G'' هي $h.\, h'$.

لنوجد تمثيل G'' وكذلك خواصها . لذلك نفرض بأن مجموعة التوابع f_m و f'_n هي قاعدة للتمثيل الزمرتين G, G' لذلك يمكن أن نكتب :

$$g_i f_m = \sum_p f_p D(g_i)_{pm} \qquad (٩ - ٨١)$$

$$g'_j f'_n = \sum_q f'_q D(g'_j)_{qn}$$

جداء مجموعة f_m, f'_n هو قاعدة للزمرة G'' .

$$g_i g'_j f_m f'_n = \sum_p \sum_q f_p f'_q D_p(g_i)_{pm} D(g'_j)_{qn} \qquad (٩ - ٨٢)$$

التمثيل للعنصر $g_i g'_j$ في زمرة الجداء هو مصفوفة لها أربع خواص زمرة جداء .

$$\chi(g_i g'_j) = \sum_m \sum_n D(g_i)_{mm}{}' D(g'_j)_{nn} =$$

$$= \chi(g_i)\,\chi(g'_j) \qquad (٩ - ٨٣)$$

مثـــال :

إذا رمزنا بـ σ_h للإنعكاس بالنسبة لمستوى المثلث متساوي الأضلاع فإن σ_h و E يشكلان زمرة يرمز لها بـ C_S لها صفات من العمليات والجدول (٩ — ٦) يعطي جدول الخواص للزمرة C_S .

	E	σ_h
A'	1	1
A''	1	—1

جدول (٩ — ٦)

A' و A'' التمثيلان غير القابلان للإرجاع ، الأول يرمز اتناظر الزوجي تحت عملية الإنعكاس والثاني للتناظر الفردي . الجداء المباشر لـ C_S . C_{3v} سيكون زمرة ذات مرتبة 2×6وسيكون هنالك ست صفوف وبالتالي ستة تمثيلات غير قابلة للإرجاع .

تشكل الصفوف الست كما يلي : كل واحد من الصفوف الثلاثة لـ C_{3v} سيضرب بالمطابقة والإنعكاس في C_S ، فالأولى ستترك العمليات لامتغيرة بينما الثانية ستؤدي إلى عمليات جديدة . فـ $E\sigma_h = \sigma_h$, $\sigma_1 \sigma_h, \sigma_2 \sigma_h$ و $\sigma_3 \sigma_h$ تكون مكافئة لثلاث دورانات مضاعفة حول منصف زوايا رؤوس المثلث متساوي الأضلاع تدعى بـ C_2 والعنصران $C_3 \sigma_h$ تدعى بدوران إنعكاس ويرمز بـ S_3 . الزمرة الجديدة هي D_{3h} ونحصل على جدول خواصها بتطبيق العلاقة (٩ — ٨٣) نجد جدول (٩ — ٧) .

	E	3σ	$3C_3$	σ_h	$3C_2$	$2S_3$
A'_1	1	1	1	1	1	1
A''_1	1	—1	1	—1	1	—1
A'_2	1	—1	1	1	—1	1
A''_2	1	—1	1	—1	1	—1
E'	2	0	—1	2	0	—1
E''	2	0	—1	—2	0	1

جدول (٩ — ٧) جدول خواص الزمرة D_{3h}

ليكن Γ^i و Γ^j تمثيلان لزمرة قواعدهما هي f^i_m, f^j_n إذا كان l_i هو بعد التمثيل غير القابل للإرجاع Γ^i , l_j بعد التمثيل غير القابل للإرجاع Γ^j فتكون مجموعة $l_i l_j$ لجداء $f^i_m . f^j_n$ هي قاعدة لتمثيل الزمرة ذات البعد $l_i l_j$ ويمكن أن نكتب :

$$r (f^i_m f^j_n) = \sum_p \sum_q f^i_p f^j_q D^i (R)_{pm} D^j(R)_{qn}$$

$$\equiv \sum_{p} \sum_{q} (f^{i}_{p} f^{j}_{q}) D(R)_{pqmn} \qquad (٩ - ٨٤)$$

فخواص العمليلة في تمثيل الجداء سيعطى بـ

$$\chi(R) = \chi^{i}(R) \chi^{j}(R) \qquad (٩ - ٨٥)$$

والتمثيل سيكون تمثيل في الزمـرة الأصلية .. وبما أن Γ^{i} و Γ^{j} هما تمثيلان لنفس الزمرة ، إذا D يجب أن يكون تمثيل قابل للإرجاع والخواص $\chi(R)$ يجب أن يكون قابل للتحليل :

$$\chi(R) = \chi^{i}(R) \chi^{j}(R) = \sum_{R} a_{ijk} \chi^{k}(R) \qquad (٩ - ٨٦)$$

يمكن تحديد المعاملات بتطبيق شرط التعامد للخواص علاقة (٩ — ٥١)

$$a_{ijk} = \frac{1}{h} \sum_{R} \chi^{i}(R) \chi^{j}(R) \chi^{k}(R)^{*} \qquad (٩ - ٨٧)$$

كمثال C_{3v} والتوابع x, y, z هي قواعد لتمثيلات غير قابلة للإرجاع A_1, E إن $x.z$ هي :

قاعدة لتمثيل قابل للإرجاع للزمرة ويمكن أن نحدد التمثيلات غير القابلة للإرجاع والتي يمكن أن ترجع بتطبيق النظرية السابقة . يمكن أن نحسب خواص التمثيل القابل للإرجاع باستخدام العلاقة (٩ — ٨٥) والذي يعطي الجدول (٩ — ٨)

R_i	E	σ	C_S	توابع القاعدة
$\chi^{A_1}(R)$	1	1	1	z
$\chi^{E}(R)$	2	0	—1	x
$\chi(R) = \chi^{A_1}(R) \chi^{E}(R)$	2	0	—1	xz

جدول (٩ — ٨) الجداء المباشر $A_1 \times E = E$ في الزمرة C_{3v} .

السطر الأخير هو نفس خواص E في الزمرة C_{3v} وبالتالي فإن XZ هو تابع قاعدة للتمثيل E في الزمرة C_{3v} أي أن $A_1 \times E = E$. وبطريقة مشابهة نوجد أن xy هو تابع قاعدة للتمثيلات غير القابلة للإرجاع $A_1 + A_2 + E$. والجدول (٩ — ٩) يعطي الجداء المباشر لـ $E \times E$ في الزمرة C_{3v} حيث نرى أن :

$$E \times E = A_1 + A_2 + E$$

تركيب توابع القاعدة لكل تمثيل في هذا التحليل يمكن الحصول عليها من xy مؤثر الاسقاط :

R	E	σ	C_3	تابع القاعدة
$\chi^E(R)$	2	0	—1	x
$\chi^E(R)$	2	0	—1	y
$\chi(R) = \chi^E(R)\chi^E(R)$	4	0	1	xy
$\chi^{(A_1)}(R)+\chi^{(A_2)}(R)+\chi^E(R)$	4	0	1	

جدول (٩ — ٩) الجداء المباشر $E \times E$ في الزمرة C_{3v}

ولمزيد من التفاصيل راجع أحدى المراجع المتخصصه في دراسة الزمر .



الفصل العاشر

فصل حركة الالكترونات والانوية

تعريف الطاقة الالكترونية E_e والطاقة النووية (للأنوية) E_n .

١٠ – ١ – فصل حركة الإلكترونات والأنوية :

١٠ – ١ – ١ – معادلة شرودينغر لجزيئة :

لتكن الجزيئة المشكلة من N نواة ذات كتلة m_j و X'_j, Y'_j, Z'_j احداثيات النواة j .
عندئذ نستطيع كتابة هاملتون الجملة بالعلاقة :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{m_j} \left(\frac{\partial}{\partial X'^2_j} + \frac{\partial}{\partial Y'^3_j} + \frac{\partial}{\partial Z'^2_j} \right)$$

$$-\frac{h^3}{8\pi^2 m} \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial}{\partial X_i^2} + \frac{\partial}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial}{\partial Z_i^2}) + v \qquad (١٠ - ١)$$

حيث v مؤثر الكمون والمعطى :

$$v = \sum_{\substack{j j' \\ j<j'}} \frac{Z_j Z_j' e^2}{r_{jj}'} + \sum_{\substack{i i' \\ i<i'}} \frac{e^2}{r_{ii}'} - \sum \frac{Z_i e^2}{r_{ij}} \qquad (١٠ - ٢)$$

r_{ij} يمثل البعد بين جزئيين . إن الحدود الثلاث في تابع الكمون تمثل على التوالي الكمون التدافعي للأنويه وكمون التدافعي للإلكترونات وكذلك الكمون التجاذبي بين النواة والإلكترونات . يمكن لنا أن نكتب العلاقة (I) بشكل مختزل :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2}\left(\sum_j \frac{1}{m_j}\Delta_j + \frac{1}{m}\sum_i \Delta_i\right) + v \qquad (١٠ - ٣)$$

وبالتالي يمكن كتابة معادلة شرودينغر لجزيئه بالشكل :

$$\sum_j \frac{1}{m_j}\Delta_j\psi + \frac{1}{m}\sum_i \Delta_i\psi + \frac{8\pi}{h^2}(\xi - v)\psi = 0 \qquad (١٠ - ٤)$$

حيث التابع الموجي ψ يعتمد على احداثيات النواة والإلكترونات المعادلة (4) معقدة ويجب تبسيطها وذلك لدراسة حركة الأنوية وحركة الإلكترونات .

١٠ - ١ - ٢ - نماذج لحركة الإلكترونات وحركة الأنوية :

التقريب الـ adabatique دراسة حركة الأنوية في حقل قوي ناتج عن التدافع المتبادل والتجاذب بين الأنوية والغمامة الإلكترونية . وهذا ناتج عن كوننا مهتمين بحركة الإلكترونات أو الأنوية علماً بأنه يمكن اعتبار أنه هناك حركة للألكترونات مع اعتبار الأنوية ثابتة هذا إذا كنا مهتمين بحركة الإلكترونات أما إذا كنا مهتمين بحركة الأنوية فيكفي اعتبار مجال من الزمن طويل بصورة كافية لأجل أن تتحرك الأنوية بشكل ملحوظ . وخلال هذا الزمن تتحرك الإلكترونان على مداراتها عدة مرات وبسرعات عالية . وبالتالي لدراسة حركة الأنوية يجب متابعة حركة الإلكترونات .

a - حركة الإلكترونات :

في هذه الحالة نعتبر الكمون هو من الشكل :

$$v_e = \sum_{\substack{i\,i' \\ i < i'}} \frac{e^2}{r_{ii'}} - \sum_{i\,j} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \qquad (١٠ - ٥)$$

وتصبح معادلة شرودينغر في هذه الحالة :

$$\frac{1}{m}\sum_{i}\Delta_i\,\psi_e + \frac{8\,\pi^2}{h^2}(\xi_e - v_e)\,\psi_e = 0 \qquad (١٠ - ٦)$$

إن التابع ψ_e يعتمد فقط على احداثيات الإلكترونات والطاقة ξ_e هي ثابتة . إلا أنه بعد اجراء الحساب من أجل تشكيلة نووية معطاة يمكننا أن نقوم بإجراء الحساب من أجل تشكيلة أخرى من الأنوية وسنحصل على ψ_e و ξ مختلفين . ينتج عن ذلك بان الإحداثيات $X'_j\ Y'_j\ Z'_j$ (ليست بإحداثيات الوضع للمسألة بمفهوم ميكانيك شرودينغر) يجب اعتبارها كعامل يعتمد عليه ψ_e و ξ_e أي :

$$\psi_e = \psi_r(\ldots\ldots X\ Y_i\ Z_i\ [\ldots\ldots X_j\ Y_j\ Z_j \ldots]) \qquad (١٠ - ٧)$$

$$\xi_e = \xi_r(\ldots\ldots X_j\,,\ Y_j\,,\ Z_j)$$

r الأعداد الكوانتية الالكترونية .

b — حركة الأنوية :

ان تابع الكمون في هذه الحالة هو بالشكل :

$$v_n = \sum_{\substack{j\,j' \\ j<j'}} \frac{Z_j\,Z'_j\,e^2}{r_{jj'}} + \xi_e \qquad (١٠ - ٨)$$

حيث الحد :

$$\xi_e = \langle r|H_e|r\rangle = \int \psi_e^*\,H_e\,\psi_e\,d\tau$$

أخيراً يمكن كتابة معادلة شرودينغر من أجل حركة الأنوية بالعلاقة :

$$\sum_{j}\frac{1}{m_j}\Delta_j\,\psi_n + \frac{8\,\pi^2}{h^2}(\xi_n - v_n)\,\psi_n = 0 \qquad (١٠ - ٩)$$

حيث التابع الموجي ψ_n هو يعتمد على احداثيات الأنوية والطاقة ξ_n ثابتة

$$\psi_n = \psi_{pr}(\ldots . X'_j\, Y'_j\, Z'_j \ldots) \qquad (١٠ - ١٠)$$

$$\xi_n = \xi_{pr}$$

حيث p هو العدد الكمي المميز للمسألة النواتيه ويجب أن لاننسى بأن ψ_n و ξ_n يتعلقان بالعدد الكمي p الإلكتروني .

١٠ – ١ – ٣ – نظرية بورن أوبنهايمر Born - oppenheimer :

بما أن معادلة شرودينغر لجزيئة الموصوفة بالمعادلة (١٠ – ٤) الصعبة الحل والمعقدة لذلك نلجأ إلى افتراض أن التابع الموجي هو من الشكل :

$$\psi' = \psi_e \psi_n \qquad (١١ - ١٠)$$

بتعويض التابع ψ في العلاقة (١٠ – ٤) معادلة شرودينغر نجد :

$$\frac{\partial^2 \psi_e \psi_n}{\partial X^2} = \psi_e \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial X^2} + \psi_n \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial X^2} + 2 \frac{\partial \psi_e}{\partial X} \frac{\partial \psi_n}{\partial X}$$

وبشكل كلي نجد :

$$\psi_e \sum_j \frac{1}{m_j} \Delta_j \psi_n + \psi_n \sum_j \frac{1}{m_j} \Delta_j \psi_e + \sum_j \frac{2}{m} \left(\frac{\partial \psi_e}{\partial X'_j} \frac{\partial \psi_n}{\partial X'_j} + \right.$$

$$\left. \frac{\partial \psi_e}{\partial Y'_j} \frac{\partial \psi_n}{\partial Y'_j} + \frac{\partial \psi_e}{\partial Z'_j} \frac{\partial \psi_n}{\partial Z'_j} \right) + \frac{\psi_n}{m} \sum_i \Delta_i \psi_e + \frac{8\pi^2}{h^2} (\xi - v) \psi_e \psi_n \qquad (١٢ - ١٠)$$

مع الأخذ بعين الإعتبار للمعادلتين 9 و 6 وبفرض أن :

$$\Phi = \psi_n \sum_j \frac{1}{m_j} \Delta_j \psi_e + \sum_j \frac{2}{m_j} \left(\frac{\partial \psi_e}{\partial X'_j} \frac{\partial \psi_n}{\partial X'_j} + \frac{\partial \psi_e}{\partial Y'_j} \frac{\partial \psi_n}{\partial Y'_j} + \right.$$

$$+ \frac{\partial \psi_e}{\partial Z'_j} \frac{\partial \psi_n}{\partial Z'_j} \Big) \qquad (١٠ - ١٣)$$

فالعلاقة (12) تصبح :

$$\Phi + \frac{8\pi^2}{h^2} (\xi - \xi_n) \psi_e \psi_n \qquad (١٠ - ١٤)$$

تمثل هذه العلاقة الحد الأول من معادلة شرودينغر لجزئية وهي غير معدومة باعتبار أننا استخدمنا التابع ψ وهو حل غير دقيق لهذه المعادلة اذاً يقوم تقريب بورن أو ينهايمر على أهمال Φ التي تدخل الاشتقاق من المرتبة الأولى والثانية على التابع الموجي الإلكتروني وذلك بالنسبة لاحداثيات الأنوية . وهذا يعني أن ψ_e قليل التأثير بحركة النواة أي $\Phi = 0$ وعندئذ معادلة شرودينغر هي :

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (\xi - \xi_e) \psi_e \psi_n = 0 \qquad (١٠ - ١٥)$$

ومنه نجد :

$$\xi = \xi_n$$

خلاصة إن ψ_n ψ_e حلول لمعادلات شرودينغر للنموذج الإلكتروني وللنموذج النووي هو حل تقريبي لمعادلة شرودينغر لجزيئة حيث ξ و ξ_n متساويتان :

١٠ — ١ — ٤ — مخطط سويات الطاقة لجزيئة :

إن طاقة الجزيئة يمكن أن تكتب كمجموعة لعدة طاقات :

$$E = E_e + E_T + E_V + E_R + E_I \qquad (١٠ - ١٦)$$

أو بالشكل :

$$E - E_T = E_e + E_v + E^*_R \qquad (١٠ - ١٧)$$

حيث E_e الطاقة الإلكترونية ، E_T الطاقة الإنسحابية — E_v الطاقة الاهتزازية E_R الطاقة الدورانية ، E_I طاقة التأثير المتبادل بن الدورانية والاهتزازية و :

$$E^*_R = E_R + E_I \qquad (١٨ - ١٠)$$

وتعتبر الطاقة الإنسحابية مهملة لذلك ستهمل وسنهتم فقط بالطاقات القابلة للتكميم أي الطاقة الإلكترونية والاهتزازية والدورانية ولقد تبين تجريبياً بأن :

$$\Delta E_e >> \Delta E_v >> E^*_R \qquad (١٩ - ١٠)$$

إذاً سويات الطاقة $E_{ei} + E_{vj} + E^*_{Rk}$ ستمثل بثلاث خطوط أفقية والشكل (١٠ - ١) يبين كيف تحوي السويات الإلكترونية المميز بـ i سويات جزئية اهتزازية وهذه الأخيرة تحوي سويات جزئية دورانية .

والشكل (١٠ - ٢) يمثل سويات الطاقة الإلكترونية والجزيئة ثنائية الذرة وكذلك توابع الكمون وسويات الطاقة الإهتزازية الدورانية .

ملاحظة :

إن الحالة الإهتزازية لجزيئة تؤثر على حالتها الدورانية ينتج من ذلك بأن مخطط سويات الطاقة الدوراني E_{Rk}* في الشكل (١٠ - ١) ليس ذاته في سويات الطاقة الإهتزازية المختلفة E_{vj} وكذلك مخطط سويات الطاقة الإهتزازية الدورانية $E_{vj} + {}^*E_{Rk}$ يعتمد على الحالة الإلكترونية التي توجد فيها الجزئية .

١٠ - ١ - ٥ الحدود الطيفية :

عندما ندرس الطيوف الجزيئة يعطى الحد الطيفي بـ E / hc (cm^{-1}) :

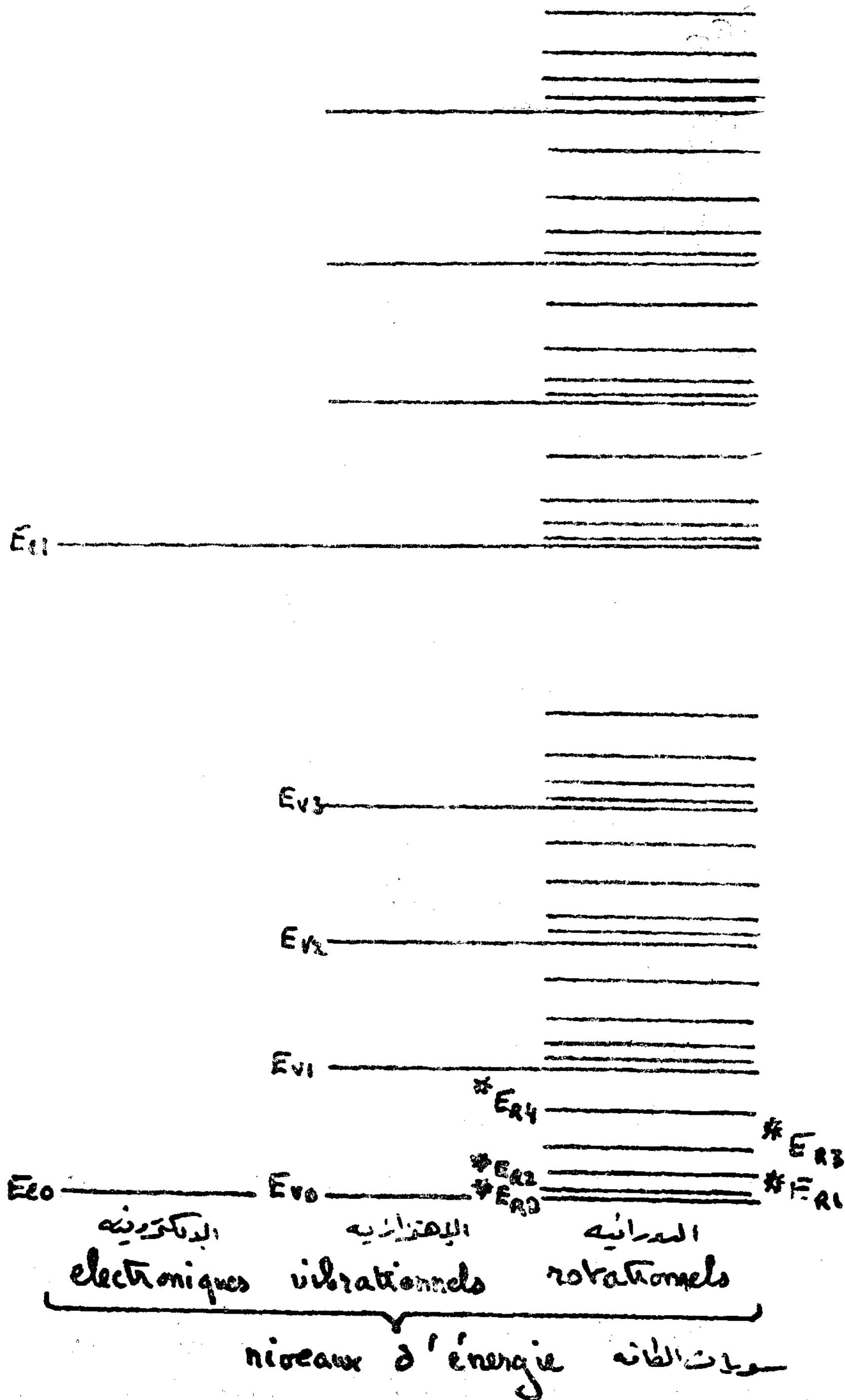
$$\frac{E}{hc} = T_e + G + F \qquad (٢٠ - ١٠)$$

حيث

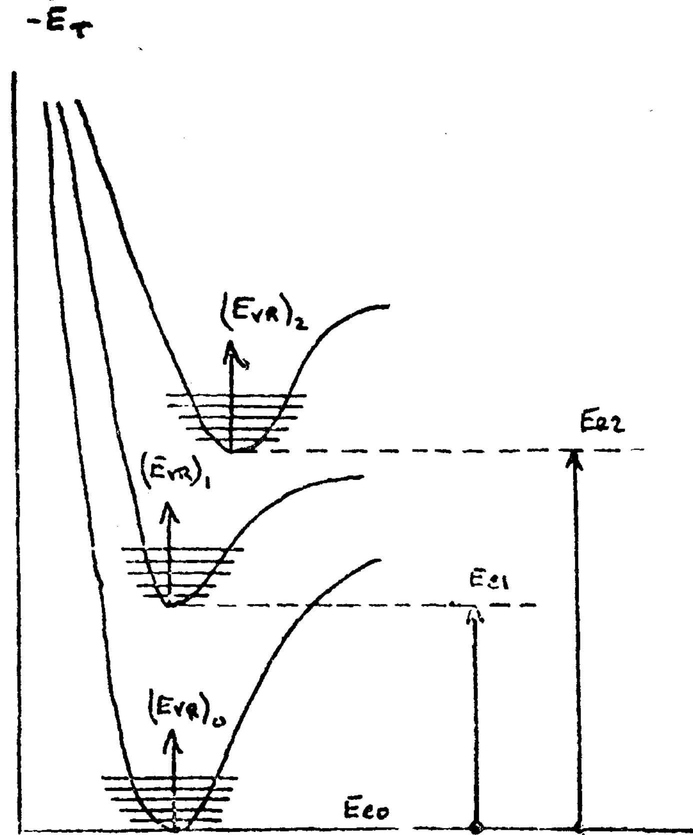
$$F = {}^*F_R / hc \quad \text{و} \quad G = E_v / hc \quad \text{و} \quad T_e = E_e / hc$$

١٠ - ١ - ٦ - الحالات وسويات الطاقة :

إن سويـــات الطاقة E_{ei} , E_{vj} , ${}^*E_{Rk}$ والحالات المطابقة ψ_{ei} , ψ_{vj} , ψ_{Rk} يتم الحصول عليها بحل معادلات شرودينغر :


E_{e1}
E_{v3}
E_{v2}
E_{v1}
*E_{R4}
*E_{R3}
*E_{R2}
*E_{R1}
E_{e0}
E_{v0}
electroniques
vibrationnels
rotationnels
niveaux d'énergie

شكل (١٠ — ١)



شكل (١٠ — ٢)

$$
\left.\begin{aligned}
H_e\,\psi_{ei} &= E_{ei}\,\psi_{ei}\\
H_v\,\psi_{vj} &= E_{vj}\,\psi_{vj}\\
H_R\,\psi_{Rk} &= {}^*E_{Rk}\,\psi_{Rk}
\end{aligned}\right\} \qquad (١٠ - ٢١)
$$

١٠ — ٢ — الحدود الإلكترونية الجزيئية Termes électronique de la molcule :

١٠ — ٢ — ١ — منشأ الحدود الجزئية Origine de la terms moleculaire :

وجد في طيف الإمتصاص لمحاليل الزئبق بأن حقل الجزيئة تسبب نفس انقسام الحدود الذرية كما وجد في الحقل الكهربائي (مفعول ستارك) هذا يعني بأن الحقل الجزيئي هو ذو طبيعة كهربائية وللتأكد من ذلك فقد درس طيف الفاوره (لـ Hg , Tl

و Cs, Rb, K, Na بوجود غاز خامل وقد وجد بالإضافة إلى الخطوط الطيفية الإعتيادية لهذه المعادن ظهـــور أقمار ضعيفة . مثال وجود تابعين صغيرين مرافقين لخط الطنين لبخار الزئبق بوجـــود $\lambda = 2537\ (3P_1 \rightarrow {}^1S_0)$ Ar وعلى طرف الموجة القصيرة . وطبعاً عدد التوابع يساوي إلى عـــدد انقسام ستارك للخط $2537\ A_0$ طبعاً والإنقسام في هذه الحالة ناتج أثناء اصطدام ذرات الـ Hg مع ذرات الـ Arومفعول الحقل الكهربائي للأخير Ar هو الذي يؤدي إلى مفعول ستارك وبالتالي لانزياح الخطوط الطيفية .

من لحظة الإصطدام يمكننا اعتبار كل زوج في الذرات كشبه جزيئة طاقات السويات (الحدود) لشبه الجزيء هذا هي بالتحديد الناتجة عن السويات للذرتين المتصادمتين كنتيجة للإنقسام الكهربائي لهذه السويات .

بالنتيجة فإن السويات الإلكترونية للجزئيات الناشئة عن سويات الذرات المشكلة للجزيئة هي نتيجة لإنقسام ستارك في الحقل الكهربائي للجزيئة .

١٠ – ٢ – ٢ – الحدود الإلكترونية لجزيئة ثنائية الذرة :

Termes électronique d'une molécule diatomique

يمكن حساب الحدود الجزئية نظرياً وذلك في حالة جزيئة بسيطة H_2^+ حيث التابع الموجي يعتمد على احداثيات **الالكترون** x , y , z وكذلك على المسافة بين الذرتين وعلى الزوايا θ و p اللتان تحددان اتجاه محور الجزيء فصل المتحولات

$$\psi = \psi\ (x, y, z, r, \theta, \varphi) = \psi_{el}\ (x, y, z)\ \psi_{vib}(r)\ \psi_{rot}\ (\theta . \varphi)$$

في هذه الحالة فإن طاقة الجزيئة :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

أي اننا نحصل على ثلاث معادلات تفاضلية حيث يمكننا الحصول على E_{el} بحل معادلة الموجة من أجل التابع ψ_{el} (تابع الموجة الالكتروني) .

إن الحقل المؤثر على الإلكترون من H_2^+ ليس ذو تناظر مركزي ومعادلة شرودينغر لهذه الجزيئة :

$$\Delta\psi_{el} + \frac{2\ m}{h^2}(E_{el} - V)\,\psi_{el} = 0$$

حيث V هي طاقة الكمون للإلكترون في حقل كلا الذرتين :

$$V = \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$$

بالتعويض :

$$\Delta\psi_{el} + 2\left(E_{el} - \frac{1}{r} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\psi_{el} = 0$$ بالواحدات الذرية

١ — نموذج الذرتين المنفصلتين atomes séparés $r \to \infty$:

$$\Delta\psi_{el} + 2\left(E_{el} + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2}\right)\psi_{el} = 0$$

يمكننا أن ننتقل إلى الإحداثيات القطعية :

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad , \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad (1 \leqslant \xi \leqslant \infty , -1 \leqslant \eta \leqslant +1)$$

حيث r هي المسافة بين النواتين .

$$\Delta = \frac{4}{r^2(\xi^2 - \eta^2)}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2 - 1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}(1 - \eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right] +$$

$$+ \frac{1}{R^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

بفرض أن :

$$\Delta\psi_{el} + 2\,(E_{el} + \frac{2\,e^2}{r\,(\xi + \eta)} + \frac{2e^2}{r\,(\xi - \eta)})\,\psi_{el} = 0$$

$$\left\{\frac{4}{r^2(\xi^2 - \eta^2)}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2 - 1) + \frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}(1 - \eta^2) + \frac{\partial}{\partial\eta}\right] + \right.$$

$$\left.\frac{1}{R^2(\xi^2 - 1)\,(1 - \eta^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\} + 2\left[E_{el} + \frac{2e^2}{r(\xi + \eta)} + \frac{2\ e^2}{r(\xi - \eta)}\right]\psi_{el} = 0$$

بفرض ان الحل من الشكل : $\psi_{e'} = X(\xi)\, Y(\eta)\, e^{i\Lambda\varphi}$ نحصل على معادلتين بعد فصل المتحولات :

$$\frac{d}{d\xi}\left[(\xi^2 - 1)\frac{\partial X}{\partial \xi}\right] + \left(\frac{Er^2}{2}\xi^2 + 2R\xi + A - \frac{\Lambda^2}{\xi^2 - 1}\right) X = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta}\left[(1 - \eta^2)\frac{dY}{d\eta}\right] + \left(\frac{Er^2}{2}\eta - A - \frac{\Lambda^2}{1 - \eta^2}\right) Y = 0$$

حيث A ثابت الفصل .

إذاً الحدود الطيفية تحدد ثلاث أعداد كمية Λ أو λ وكذلك بـ n_ξ و n_η حيث λ الوحيد ذو المعنى الفيزيائي . وهذا العدد الكمي λ يحدد مسقط العزم الزاوي المداري للإلكترون على محور الجزئي وهذا المسقط يساوي إلى $\pm h\lambda$

$$\lambda = 0, 1, 2, \ldots$$

حيث تدعى الحدود : σ, π, δ

في حالة الذرتين المنفصلتين فإنه يرمز للتشكيل الإلكتروني بـ :

$$\sigma_{1s}, \sigma_{2s}, \sigma_{2p}, \pi_{2p}, \sigma_{3s}, \sigma_{3p}, \sigma_{3d}, \pi_{3d}, \pi_{3d}, \delta_{3d}$$

٢ – نموذج الذرة المتحدة atomi unit $r \to 0$:

تصبح معادلة شرودينغر في الاحداثيات القطعية على الشكل التالي :

$$\left\{\frac{1}{r^2(\xi^2 - \eta^2)}\left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1)\frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta}(1 - \eta^2)\frac{\partial}{\partial \eta}\right] + \frac{1}{R^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}\frac{\partial^2}{\partial \xi^2}\right\}\psi_{el} + 2\left[E_{el} - \frac{1}{r} + \frac{2}{r(\xi + \eta)} + \frac{2}{r(\xi - \eta)}\right]\psi_{el} = 0$$

بعد فصل المتحولات نحصل على المعادلتين :

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\left[(\xi^2 - 1)\frac{\partial X}{\partial \xi}\right] + \left[\left(\frac{Er^2}{2} + r\right)\xi^2 + 2r\xi + A - \frac{\Lambda^2}{\xi^2 - 1}\right] X = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta}\left[(1-\eta^2)\frac{\partial Y}{\partial \eta}\right]+\left[\left(r-\frac{Er^2}{2}\right)\eta^2-A-\frac{\Lambda^2}{1-\eta^2}\right]Y=0$$

في حالة الذرة المتحدة فإن الحدود للمنظومة H_2^+ هي نفسها حدود H_e^+ حيث يرمز لحالات الإلكترون في H_2^+ بالرمزوز :

1s σ , 2s σ , 2p σ , 2p π , 3p σ , 3p π , 3d σ , 3d π , 3d S

أما في حالة جزيئة ثنائية الذرة تحوي على عدد من الإلكترونات أكثر من الواحد فإن حل معادلة شرودينغر غير ممكن . وعلى كل حال فإنه يمكننا بصورة تقريبية أن نتفحص حركة كل إلكترون بصورة فردية في حقل متوسط لبقية الإلكترونات المنطبق مع حقل النواتين (طريقة هارتي فوك Hartee - Fock) .

وبالتالي فإن كل إلكترون في الجزيئة يمكن أن نميز بصورة تقريبية بأعداد كمية λ , l , n (وكذلك بعدد كمي رابع – عدد كمي سبيني $\sigma = m_s = \pm ½$) .

الكترونان متكافئان هما الإلكترونان المميزان بنفس الأعداد الكمية l , n . وحسب مبدأ باولي فإن عدد الإلكترونات المتكافئه لايمكن أن يتجاوز اثنان من أجل $\lambda = 0$ وأربعة من أجل $\lambda \neq 0$.

مثال :

$(\sigma 1s)^2$ و $(\pi 2p)^4$ $(\delta 3d)^4$

$n_1 = n_2 , l_1 = l_2 , \lambda_1 = \lambda_2 = 0,$ $\quad$ $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 , l_1 = l_2 = l_3 = l_4$

$\sigma_1 = -\sigma_2 = ½$ $\quad$ $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda , \lambda_3 = \lambda_4 = -\lambda$

$\sigma_1 = \sigma_3 = -\sigma_2 = -\sigma_4 = ½$

$(\delta 3d)^4 , (\pi 2p)^4 , (\sigma 1s)^2$ تشكل مدار جزئي مغلق حيث:

$$S = 0 \quad \text{وكذلك} \quad \Lambda = \sum_i \lambda_i = 0$$

إن التشكيل الإلكتروني للجزيء وبالتالي حدود الإلكترونية له تحدد بالجمع الكلي للمدارات الجزئية أي مجموعة أعداد كمية لكل الكترونات الجزيء . وهذا الجمع صحيح في حالة جزئية ثنائية الذرة أو جزيئة خطية متعددة الذرات :

$$\Lambda = \sum_{i=1}^{n} \lambda_i$$

الجمع على كل الكترونات الجزىء ، هذا العدد Λ يحدد القيمة المطلقة لمسقط العزم الزاوي المداري الكلي على محور الجزىء عندما :

$$\Lambda = 0 \quad , \quad 1, \quad 2 \quad \ldots$$

فإنه يرمز للحدود بـ $\Sigma \quad \pi \quad \Delta$

كذلك فإن دوران S حول محور الجزيئة أي مسقط S على oz مساوي إلى Σh مع :

$$\Sigma = S, S-1, \ldots . -S$$

مثال حالة σ^1 :

$$\lambda = 0 \Rightarrow \Lambda = 0 = \Sigma$$

$$s = ½ \Rightarrow S = ½ \quad {}^2\Sigma$$

π^1 :

$$\left.\begin{array}{l} \lambda = 1 \Rightarrow \Lambda = 1 \\ s = ½ \Rightarrow S = ½ \end{array}\right\} \Rightarrow {}^2\pi$$

حالة σ^2 أو σ^1 σ^1 (الكترونين غير متكافئين) :

$$\lambda = \lambda_2 = 0 \Rightarrow \Lambda = 0$$

أي :

$$s_1 = \sigma_1 = ½ \, , s_2 = \sigma_2 = ½ \Rightarrow S = 1 \Rightarrow {}^3\Sigma$$

$$s_1 = \sigma_1 = ½ \, , s_2 = \sigma_2 = -½ \Rightarrow S = 0 \Rightarrow {}^1\Sigma$$

أو التشكيل $\pi^1 \sigma^1$ حالة الكترونين غير متكافئين :

$$\left.\begin{array}{l}\lambda_1 = 0 \\ \lambda_2 = 1\end{array}\right\} \Rightarrow \Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1 \qquad \left.\begin{array}{l}s_1 = \tfrac{1}{2} \\ s_2 = -\tfrac{1}{2}\end{array}\right\} \Rightarrow S = 0 \Rightarrow {}^1\pi$$

$$\left.\begin{array}{l}\lambda_1 = 0 \\ \lambda_2 = 0\end{array}\right\} \Rightarrow \Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1 \qquad \left.\begin{array}{l}s_1 = \tfrac{1}{2} \\ s_2 = \tfrac{1}{2}\end{array}\right\} \Rightarrow S = 1 \Rightarrow {}^3\pi$$

أما في حالة التشكيل الإلكتروني π^2 لدينا :

$${}^1\Sigma , {}^3\Sigma \, (\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1 - 1 = 0 , S = 0 , 1)$$

كذلك :

$${}^1\Delta \, (\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1 + 1 = 2 , S = 0)$$

الحد $^3\Delta$ مستبعد حسب مبدأ باولي .

١٠ – ٢ – ٣ – الربط بين الحدود الجزيئية والحدود الذرية :

Lien entre termes moleculaire et atomique

لنتفحص السويات التي تظهر أثناء اقتراب ذرتين من بعضهما والمميزتين بالحدين الطيفين L_1 , L_2 والسبين S_1 , S_2 وليكن $L_1 \geqslant L_2$ إن مسقط العزوم الزاوية المدارية على المستقيم الواصل بين النواتين هي :

$$\Lambda_1 = M_1 = L_1 , L_1 - 1 , \ldots\ldots , - L_1 + 1 , - L_1$$

$$\Lambda_2 = M_2 = L_2 \qquad \ldots\ldots \qquad - L_2 + 1 , - L_2$$

والقيمة المطلقة لمجموع $M_1 + M_2$ تحدد العزم Λ الحاصل أثناء اقتراب الذرات يأخذ كل التوافيق الممكنه لـ M_2 , M_1 نحصل على مختلف قيم :

$$\Lambda = |M_1 + M_2|$$

$$\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2 = L_1 + L_2 , L_1 + L_2 - 1 , L_1 + L_2 - 2 \ \ldots \ L_1 - L_2 \ \ldots \ 1 , 0$$

$$L_1 + L_2 - 1 , L_1 + L_2 - 2 \ \ldots \ L_1 - L_2 \ \ldots \ 1 , 0$$

$L_1 + L_2 - 2 \cdots L_1 - L_2 \cdots\cdots 1 , 0$

$\cdots\cdots \cdots\cdots 1 , 0$

$L_1 - L_2 \cdots 0 , 1$

أي لدينا $\Lambda = L_1 + L_2$ مكرر 2 مرة

$= L_1 + L_2 - 1$ مكرر 4 مرة

....

$L_1 - L_2$ $2 (2 L2 + 1)$ مرة

$L_1 - L_2 - 1$ $2 (2L_2 + 1)$ مرة

....

$\Lambda = 1$ $2 (2 L_2 + 1)$ مرة

$\Lambda = 0$ $2 L_2 + 1$ مرة

الحدود ذات $\Lambda \neq 0$ تكون مضاعفة التوالد ، $\Lambda = 0$ غير متوالده أي نجد بأنه يمكننا أن نحصل :

1 حد طيفي $\Lambda = L_1 + L_2$

2 حد $\Lambda = L_1 + L_1 - 1$

....

$2 L_2 + 1$ حد $\Lambda = L_1 - L_2$

$2 L_2 + 1$ حد $\Lambda = L_1 - L_2 - 1$

....

$2 L_2 + 1$ حد مع $\Lambda = 0$

كلياً نحصل على $(L_1 + 1) (2 L_2 + 1)$ حد مع قيم Λ من الصفر إلى $L_1 + L_2$ القيم الممكنة لـ S :

$$S = S_1 + S_2 , S_1 + S_2 - 1 , \ldots . |S_1 - S_2|$$

بجمع هذه القيم لـ S مع كل قيم Λ نحصل على لأئحة كاملة للحدود الطيفية الممكنة للجزيئة المشكالة حيث :

$$\Omega = \Lambda \pm \Sigma$$

والتي تقارن مع

$$J = L + S$$

يرمز للحد الجزئي بـ :

$$^{2S+1}[\Lambda]_{\Omega}$$

مثال يمكن الحصول على الحدود الطيفية للجزء OH من الحدود الطيفية للذرة $H(^2S) , O(^3P)$. من هذه الحالة :

$$\left.\begin{array}{l} L_1 = L_o = 1 \\ L_2 = L_H = 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \Lambda = L_1 + L_2 , L_1 + L_2 - 1 = 1 , 0$$

$$\left.\begin{array}{l} S_1 = S_o = 1 \\ S_2 = S_H = ½ \end{array}\right\} \Rightarrow S = 3/2 , ½$$

من أجل : $\Lambda = 1$

$$\Lambda = 1 , S = 3/2 , ½ \Rightarrow {}^4\pi , {}^2\pi$$

في حالة $S = 3/2$ أي الرباعية $^4\pi$ فإن مسقط $\Sigma = 3/2 , ½$

وفي حالة $S = ½$ أي الثنائية $^2\pi$ $\Sigma = ½$

فمن أجل الرباعية فإن :

$$\Omega = \Lambda \pm \Sigma = 5/2 , 3/2 , ½ , -1/2$$

$$= 1 + 3/2 = 5/2$$

$$= 1 + ½ = 3/2$$

$$= 1 - ½ = ½$$

$$= 1 - 3/2 = - ½$$

إذاً الحدود الرباعية $^4\pi$ هي :

$$^4\pi_{5/2} \quad , \quad ^4\pi_{3/2} \quad , \quad ^4\pi_{1/2} \quad , \quad ^4\pi_{-1/2}$$

ومن أجل الثنائية $^2\pi$

$$\Omega = \Lambda \pm \Sigma$$

$$= 1 + ½ = 3/2$$

$$= 1 - ½ = ½$$

إذاً حدود الثنائية $^2\pi$ هي $\quad ^2\pi_{3/2} \quad , \quad ^2\pi_{1/2}$

من أجل $\Lambda = 0$:

$$\Lambda = 0 , S = 3/2 , ½ \Rightarrow {}^4\Sigma , {}^2\Sigma$$

$$\Omega = 0 + 3/2$$

$$\Rightarrow \quad {}^4\Sigma_{3/2} = {}^4\Sigma$$

$$\Omega = - 3/2$$

$$^2\Sigma$$

أخيراً فإن الحدود الكلية لـ OH هي :

$$^4\Sigma , {}^2\Sigma , {}^4\Sigma_{5/2} , {}^4\pi_{3/2} , {}^4\pi_{1/2} , {}^4\pi_{-1/2} , {}^2\pi_{3/2} , {}^2\pi_{1/2}$$

وحسب القيم التجريبية فإن الحد $^2\pi$ هو المستوي القاعدي في الجزيء OH .

مثـال :

الجزيء BH أوجد التشكيل الإلكتروني لـ BH

$B : 1s^1\, 2s^2\, 2p^1$

$H : 1s^1$

عندما تتحد الذرتان

$C = BH = 1\,s^2 2\,s^2\,2\,p^2$

		M_L	Λ	الحالـــة
$C = {}^3P$	$L = 1$	0	0	Σ
		± 1	1	π
${}^1D$	$L = 2$	± 2	2	Δ
		± 1	1	π
		0	0	Σ
${}^1S$	$L = 0$	0	0	Σ

التشكيل الإلكتروني الجزيئي لـ BH في حالة نموذج الذرة المتحدة .

تشكيل الحالة الأرضية

$$BH = (1s\ \sigma)^2\ (2s\ \sigma)^2\ (2p\ \sigma)^2$$

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i = 0 + 0 = 0 \Rightarrow {}^1\Sigma$$

تشكيل الحالة المثارة :

$$(BH)^* = (1s\ \sigma)^2\ (2s\ \sigma)^4\ (2p\ \sigma)^1\ (2p\ \pi)^1$$

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0 + 1 = 1$$

$$\Rightarrow {}^1\pi\ ,\ {}^3\pi$$

$$S = 1\ ,\ 0$$

تشكيل الحالة المثارة الأولى :

$$(BH)^* = (1s\ \sigma)^2\ (1s\ \sigma)^2\ (2p\ \pi)^1\ (2p\ \pi)^1$$

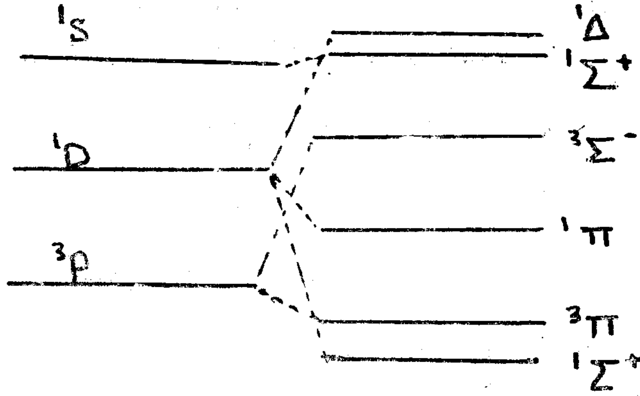
$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 \Rightarrow 2 \qquad {}^1\Delta$$

$$\lambda_1 - \lambda_2 \Rightarrow 0 \qquad {}^1\Sigma$$

$$(1s\ \sigma)^2\ (2s\ \sigma)^2\ (2p\ \pi)^2$$

$(1s\ \sigma)^2\ (2s\ \sigma)^2\ (2p\ \sigma)\ (2p\ \pi)$

$(1s\ \sigma)^2\ (2s\ \sigma)^2\ (2p\ \sigma)^2$



الشكل (١٠ — ٣) تعطي مثال على الحدود الطيفية الجزئية الإلكترونية لجزيء BH

ملاحظة :

عندما تكون الذرة A أكبر بكثير من الذرة B نعتمد تقريب الذرة المتحدة مثال CH — إذا كانت الذرتين A و B متساويتان في الحجم مثال CO تقريب الذرتين المنفصلتين .

١٠ — ٣ — أنواع التناظر للحالات الإلكترونية :

إن معرفة قيمة Λ أي معرفة الحدود الطيفية الجزئية ليس كافياً لتحديد نوع التناظر في التابع الموجي المرافق للحركة المدارية للإلكترونات . فعندما يكون $\Lambda=0$ نميز الحالة Σ^+ و Σ^- أي حالة متناظره وضد متناظره للإنعكاس بالنسبة لمستوي يحوي محور الجزيء . في حـــالة الجزيئات ثنائية الذرة homonucléaires يوجـد مركز تناظر للتشكيل النواتي (مهما كان r) يجب إضافة g أو u على الرموز السابقة (Σ^-, π...... و Σ^+) . عندما نقوم بعملية القلب بالنسبة لمركز التناظر فالحالات $\Sigma^-_g, \pi_g, \Delta_g, \Phi_g$ و Σ^+_g هي حالات متناظره والحـــالات $\Sigma_u^+, \Sigma^-_u, \pi_u$ ..... حالات ضد متناظره ومعنى الحرفـــان u , g أي زوجي وفردي .

ملاحظة كما في الرموز g , u , — + فالرموز $\Sigma - \pi\ \Delta\ \Phi$ يمكن أن تحدد

انطلاقاً من خواص التناظر (دون الرجوع إلى قيمة العزم الزاوي Λ) لنقم بالدوران وبزاوية α حول oz فبعض الحالات تكون لا متغيره بالنسبة للدوران يقال عنها من النوع Σ والحالات الأخرى يمكن أن تدرس اقتران الحالات المضاعفة الإقتران $\psi_2\psi_1$ فعندما نقوم بعملية الدوران هذه الحالات تتحول بالشكل

$$\begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix}$$

مصفوفة a_{ij} هي مصفوفة الدوران حيث أثرها

$$a_{11} + a_{22} = 2 \cos m \alpha$$

و m عدد كامل وحسب قيم m تحدد الحالة $m = 1, 2, 3$ يكون ψ_1, ψ_2 هو من نوع Φ, Δ, π على التوالي .

فمثلاً جزيئة بإلكترون واحد حيث xyz احداثيات الالكترون و (ρ,θ,φ) احداثياته الكروية

$$x = \rho \sin\theta \cos \varphi$$

$$y = \rho \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = \rho \cos \theta$$

نستطيع إظهار أن تابعة الموجي في هذة الإحداثيات له الشكل

$$\psi_\lambda = \Phi(\rho , \theta) e^{i\lambda\varphi}$$

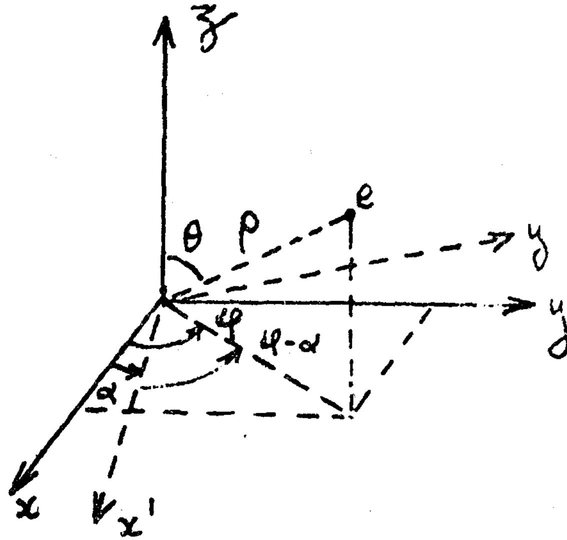
فإذا دورنا المجموعة xyz بزاوية α حول oz شكل (١٠ — ٤) فإن

$$xyz \longrightarrow x'y'z'$$

$$\varphi \longrightarrow \varphi - \alpha$$

$$\psi_\lambda \longrightarrow \Phi e^{i\lambda(\varphi-\alpha)}$$

نفس الشيء



شكل (١٠ — ٤)

$$\varphi_{-\lambda} \rightarrow \Phi e^{-i\lambda(\varphi-\alpha)}$$

ومنه نجد

$$\begin{bmatrix} \psi_{\lambda} \\ \psi_{-\lambda} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} e^{-i\lambda(\varphi-\alpha)} & \psi_{\lambda} \\ e^{i\lambda\alpha} & \psi_{-\lambda} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \psi_{\lambda} \\ \psi_{-\lambda} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} e^{-i\lambda\alpha} & 0 \\ 0 & e^{i\lambda\alpha} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_{\lambda} \\ \psi_{-\lambda} \end{bmatrix}$$

ويكون أثر المصفوفة :

$$a_{11} + a_{22} = e^{-i\lambda\alpha} + e^{i\lambda\alpha} = 2 \cos \lambda \alpha$$

حيث $\lambda = m$ في الحالة $\lambda = 0$ فإن ψ_e مستقل عن φ أي لايتغير بالدوران حول oz.
ان الحصول على ..... , Σ, Δ, π بالطريقتين متطابق .

زمر التناظر في الجزيئة ثنائية الذرة . في جزيئة من نوع heteronucléairs AB
تدعى زمرة التناظر $C_{\infty v}$ وبالتالي فإن مجموعة التمثيلات الغير قابلة للإرجاع لهذه

الزمرة تعطى بالرموز

$$\Sigma^+ , \Sigma^- , \pi , \Delta , \Phi , \Gamma , \ldots\ldots$$

أما زمرة التناظر في جزئية من نوع homonucléaire فتدعى $D_{\infty h}$ والتمثيلات الغير قابلة للارجاع لهذه الزمرة يرمز لها بـ :

$$\Sigma_g^+ , \Sigma_u^+ , \Sigma_g^- , \Sigma_u^- , \pi_g , \pi_u , \Delta_g , \Delta_u , \Phi_g , \Phi_u , \Gamma_g , \Gamma_u , \ldots$$

١٠ ـ ٤ ـ تحديد الحالات الإلكترونية لجزيئة ثنائية بدأ من الذرات المنفصلة :

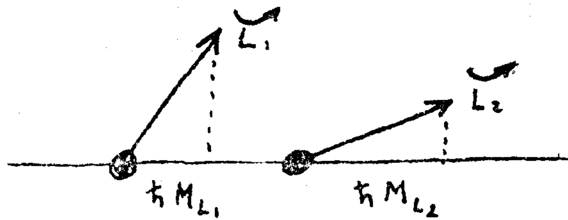
١٠ ـ ٤ ـ ١ ـ جزئية من الشكل AB :

a) ليكن L_1 , L_2 العزوم الزاوية المدارية للذرتين فعندما تقترب الذرتان من بعضهما البعض لتشكلا الجزئي كل واحدة تخضع لحقل كهربائي حسب اتجاه محور الجزئي واذا كان $h M_1 , h M_2$ مسقطاً L_1 , L_2 على هذا المحور فإن :

$$M_{L_1} = L_1 , L_1 - 1 \ldots - L_1$$

$$M_{L_2} = L_2 , L_2 - 1 \ldots\ldots - L_2$$

إن الحركة المدارية للإلكترونات في الجزيئة ستميز بعزم زاوي L مسقطه على oz يساوي hM شكل (١٠ ـ ٥) :



شكل (١٠ ـ ٥)

$$M_L = M_{L_1} + M_{L_2} \qquad \Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}|$$

مثال (١) :

الذرتان هما في الحالتين P , S أي $M_{L_1} = 0 , L_1 = 0$

$M_{L_2} = 0 , \mp 1$ و $L_2 = 1$

$M = 0 , \pm 1 \qquad \Lambda = 0 , 1$

والحالات هي Σ و π (مضاعفة التوالد) شكل (١٠ – ٦ – أ)

مثال (٢) :

الذرتان هما في الحالات D , S :

$L = 0 \qquad M_{L_1} = 0$

$L_2 = 2 \qquad M_{L_2} = 0 , \pm 1 \pm 2$

$M_{L_2} = 0 , \pm 1 \pm 2 \qquad \Lambda = 0 , 1 , 2$

والحالات الجزئية Σ , π , Δ شكل (١٠ – ٦ – ب)

مثال (٣) :

الذرتان هما في الحالات P $L_1 = 1$ و $L_2 = 1$

$M_{L_1} = 0 , \pm 1 \quad M_{L_2} = 0 , \pm 1 \Rightarrow$

$M_L = 0 , 0 , 0 , \pm 1 , \pm 1 , \pm 2$

نحصل على :

$\Lambda = 0 , 0 , 0 , 1 , 1 , 2$

والحالات هي ثلاث Σ واثنتان π واحدة Δ شكل (١٠ – ٦ – ث)

والآن يجب تحديد فيما إذا كانت Σ من نوع Σ^+ أو Σ^- وهنا يجب أن نميز حالتان :

شكل (١٠ — ٦)

— نحصل على الحالات Σ بدأً من قيم M_{L_1} و M_{L_2} المعدومة (مساوية للصفر) والنوع Σ^+ أو Σ^- مرتبط بزوجية الحالتين الذرتين وبصورة عامـــة مثل هذه الحالة Σ^+ أو Σ^- حسب :



$$L_1 + L_2 + \sum l_{i1} + \sum l_{i2}$$

هو زوجي أو فردي .

هو كذلك من أجل المخطط الأول في الشكل (١٠ — ٦) .

$$S + P \begin{cases} \left.\begin{matrix} S_g + P_g \\ S_u + P_u \end{matrix}\right\} \Rightarrow \Sigma^- \\ \left.\begin{matrix} S_g + P_u \\ S_u + P_g \end{matrix}\right\} \Rightarrow \Sigma^+ \end{cases} \qquad S + D \begin{cases} \left.\begin{matrix} S_g + D_g \\ S_u + D_u \end{matrix}\right\} \Rightarrow \Sigma^+ \\ \left.\begin{matrix} S_g + D_u \\ S_u + D_g \end{matrix}\right\} \Rightarrow \Sigma^- \end{cases}$$

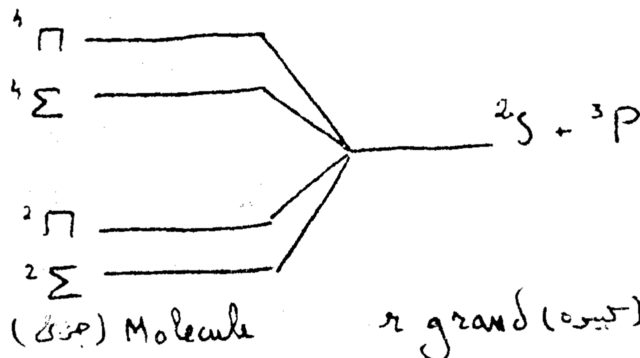
$$P + P \begin{cases} \left.\begin{matrix} P_g + P_g \\ P_u + P_u \end{matrix}\right\} \Rightarrow \Sigma^- \\ P_g + P_u \longrightarrow \Sigma^- \end{cases}$$

– حالات نحصل عليها انطلاقــاً من القيم المتعاكسة لـ M_{L_2}, M_{L_1} تظهر مثل هذه الحالات الردية دائماً وكمثال المخطط الثاني والثالث في الشكــل (١٠ – ٦ – ث) السابق والحالات الموافقة لهذه التشكيلات ليست لـ Σ^+ و Σ^- لكن يمكن أن نشكل منهما تركيب خطي من نوع Σ^+ وتركيب خطي من نوع Σ^+ وتركيب خطي من نوع Σ^- .

b) – ليكن S_2, S_1 سبين الذرة A والذرة B عندئذ فإن القيم الممكنه لاقتران S_2, S_1 هي :

$$S = S_1 + S_2 \quad , \quad S_1 + S_2 - 1 \; . \; . \; . \; . \; |S_1 - S_2|$$

مثـال :



شكل (١٠ – ٧)

الحالان هي كما رأينا Σ و π مضاعفة التوالد :

$$S_2 = ½ \quad , \quad S_1 = 1$$

$$S = 1 + ½ , 1 + ½ - 1 , |1 - ½| = 3/2 , ½$$

والحالات هي $^2\Sigma$ $^4\Sigma$ و $^2\pi$ $^4\pi$.

١٠ — ٤ — ٢ — جزيئة A - A homonucléaire :

ينتمي الجزي A_2 للزمرة $D_{\infty h}$ ويجب أن تحدد الحالات الجزئية g , u وهنا نميز الحالتين :

— إذا كانت الذرتان من نفس الحالة هنا يمكننا أن نأخذ نفس النتيجة في الفقرة السابقة ، لكن بعض الحالات الجزئية التي نحصل عليها ستكون من نوع g وأخرى من نوع u . مثال نفرض أن الذرتان في الحالة ^2S وعليه يكون لدينا الحالة الجزئية $^1\Sigma^+$ والحالة $^3\Sigma^+$. وتسمح لنا نظرية الزمر بتبيان أن هاتين الحالتين هما في الحقيقة $^1\Sigma_g^+$ و $^3\Sigma_u^+$ والجدول التالي يعطي بعض الأمثلة (مع ملاحظة أن الزوجية g أو u للحالات الذرية لاتتدخل باعتبار أن الذرات لها نفس الحالة)

الجزيء A_2

الجزيء	الذرات المنفصلة
$^1\Sigma_g^+$	$1S + 1S$
$^1\Sigma_g^+ , {}^3\Sigma_u^-$	$2S + {}^2S$
$^1\Sigma_{g+} \quad {}^3\Sigma_u^+ \quad {}^5\Sigma_g^+$	$^3S + {}^3S$
$^1\Sigma_g^+ (2) , {}^1\Sigma_u^- \; {}^-\pi_g \; {}^1\pi_u \; {}^1\Delta_g$	$^1P + {}^1P$
$^1\Sigma_g^+ (2) \; {}^1\Sigma_u^- , {}^1\pi_g \; \pi_u , {}^1\Delta_g \; {}^3\Sigma_u^+ (2), {}^3\Sigma_g^- \; {}^3\pi_g \; {}^3\pi_u , \Delta_u$	$^2P + {}^2P$
$^5\Sigma_g^+ (2) \; {}^5\Sigma_u^- , {}^5\pi_u , {}^5\Delta_g +$ حدود $^2P + {}^2P$ السابقة	$^3P + {}^3P$

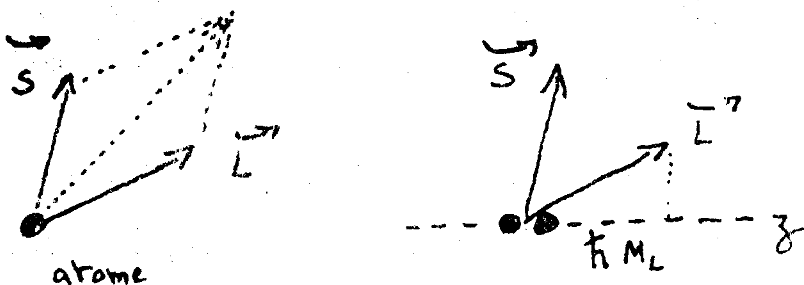
— إذا كانت الذرتان في حالات مختلفة . فمن آجل كل حالة جزئية نحصل عليها

بإستخدام نتائج الفقرة السابقة وسيكون لدينا حالتان واحدة من نوع g والأخرى من نوع u . مثال : الذرة الأولى في الحالة ^1S_g والثانية في الحالة ^1P_u نحصل على الحالات الجزئية $^1\Sigma^+$ و $^1\pi$ لكن بالحقيقة لدينا حالتين $^1\Sigma^+$ وحالتين $^1\pi$ والسبب كون الحالات الجـزئية آتية من $(^1S_g + {}^1P_u)$ او $(^1P_u + {}^1S_g)$ وعليه تكون الحالات الجزئية هي أربع $^1\Sigma_g^+ \; ^1\Sigma_u^+ , {}^1\pi_g , {}^1\pi_u$.

١٠ ــ ٤ ــ ٣ ــ تحديد الحالات الإلكترونية لجزيئة ثنائية الذرة حسب الذرة المجتمة (المتحدة) :

١٠ ــ ٤ ــ ٣ ــ ١ ــ جزيئة من نوع AB $R \to 0$:

ليكن S , L العزم الــزاوي والسبيني للذرة ولنفرض أننا شكلنا الجزىء بقسم النواة لهذه الذرة لجزئين حيث يخلق الحقل الكهربائي الموجه حسب محور الجزىء وبالتالي سيكون هناك إقتران لـ L مع S كما في الشكل (١٠ ــ ٨) :



شكل (١٠ ــ ٨)

ويكون :

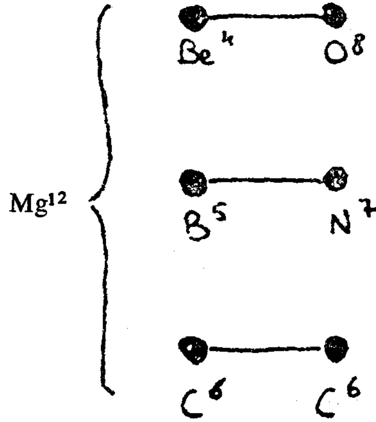
$$\Lambda = |M_L| = L , L - 1 , \ldots , 0$$

و S سيكون لها نفس القيمة في الحالة الجزئية $S_{Molecul} = S_{atom}$.

مثال : الجزىء BeO شكل (١٠ ــ ٩) المشكل من Be و O يعتبر كذرة Mg حيث $Z = 12$:

فإذا كانت الذرة في الحالة C_6 ^3D_g $(L = 2)$ وتكون :

$$\Lambda = |M_L| = 2 , 1 , 0$$



شكل (١٠ – ٩)

والحالات الجزئية هي $^3\Sigma , {}^3\pi , {}^3\Delta$ وأن الحالة $^3\Sigma^-$ هي من نوع $^3\Sigma^+$ وحسب $\sum_i l_i + L$ زوجي أو فردي تكون Σ من نوع Σ^+ أو من نوع Σ^- .

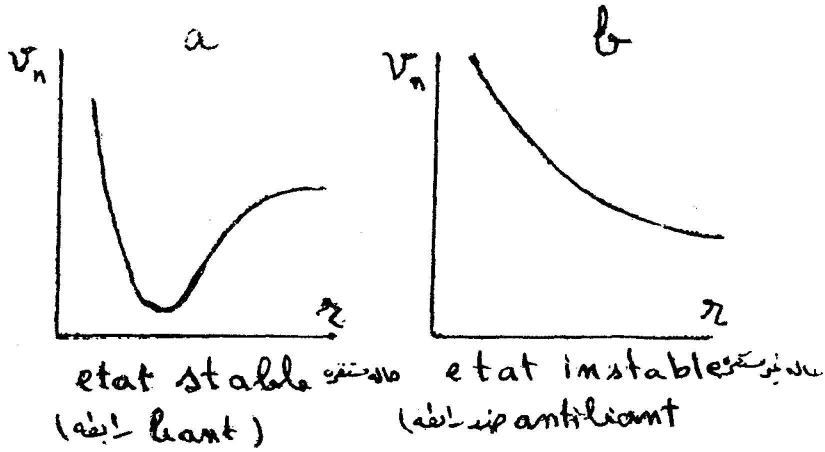
١٠ – ٥ – استقرار الحالات الإلكترونية – الرابطة الكيمائية :

رأينا سابقاً بأن لكل جزيء عدد من الحالات الإلكترونية لكن نلاحظ عدد قليل من هذه الحالات للسببين التاليين :

– تقنيات الملاحظة غير تامة

– عدد كبير من الحالات الإلكترونية غير مستقرة والشكل (١٠ – ١٠) يعطي الكمون لحالة مستقرة (رابطة P) ولحالة غير مستقرة (غير رابطة)

والهدف من هذه الفقرة تحديد أي من الحالات الإلكترونية مستقرة وأي منها غير مستقر . والاستقرار يعني أن لمنحني الكمون نهاية صغرى كما في الشكل السابق وأن هذا الاستقرار مرتبط بالروابط (مشتركة – شاردية – فاندرفالس) .



شكل (١٠ – ١٠)

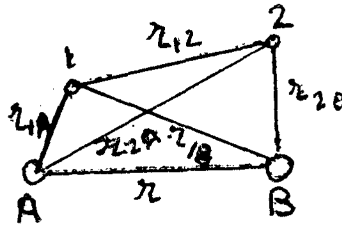
١٠ – ٥ – ١ – الرابطة المشتركة :

(يقال أيضاً رابطة homopolaire رابطة ذرية) مثال $H_2 - N_2 - CO$ وهنا يجب وصف النظريات التي تعطي التقاريب المختلفة للمسألة المدروسة .

طريقة Londan , Heitler :

إن نقطة الانطلاق لهذه الطريقة مشكله من الحالة الحدية للذرات المنفصلة .

a) الجزيء H_2 لنرمز للبروتونين بـ A ، B والإلكترونين بـ 1 و 2 شكل (١٠ – ١١) عندئذ يكون الهاملتون الذي يعطي حركة الإلكترونين معطي بـ :



شكل (١٠ – ١١)

$$H = -\frac{h^2}{2m}\Delta_1 - \frac{h^2}{2m}\Delta_2 + v$$

حيث :

$$v = \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

لنفرض أن المسافة بين النواتين كبيرة جداً (ذرات منفصلة) وكذلك r_{1A} و r_{1B} ذو قيم صغيرة .

إذاً :

$$v = -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}}$$

وبالتالي فإن :

$$H^\circ = H_A(1) + H_B(2)$$

وقيمته الخاصة هي $\varepsilon = 2\,\varepsilon_H$. ε_H طاقة الالكترون في الذرة H تابعة الخاص هو :

$$\psi = \varphi_A(1)\,\varphi_B(2)$$

لنفرض بأن كل إلكترون هو في الحالة 1s

$$\varphi_A(1) = \varphi_B(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\, e^{-(r_{1A,1B})/a}$$

مع نصف قطر بور :

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$$

● بالحقيقة ان ترقيم الإلكترونات والبروتونات اختياري ويمكن أن نقبل بأن الإلكترون 1 مرفق بالبروتون B والالكترون 2 مرفق بالبروتون A في ذرة الهيدروجين وعليه فالحالة الخاصة تصبح :

$$P_{12}\,\psi = \varphi_A(2)\,\varphi_B(1)$$

حيث P_{12} مؤثر التبادل permutation كلا الحالتين الخاصتين السابقتين مطابقتين لنفس القيمة الخاصة أي يوجد ترالد داخل تركيب خطي لـ ψ و ψ P_{12} :

$$c\,\varphi_A(1)\,\varphi_B(2) + d\,\varphi_A(2)\,\varphi_B(1)$$

مرفق بنفس القيمة الخاصة . تدعى هذه الحالة بالتوالد المتبادل .

● لنعمل الآن عــلى انقاص المساحة بين الذرتين لنشكل الجــزىء H_2 حيث الإلكترونان غير متميزان ومن المعلوم بأن في مثل هذه المجموعة يجب أن تكون الحالات الخاصة متناظره وضد متناظره (انظر ميكانيك الكم) أثناء تبديل 1 و 2 والعكس مع فرض أن المساحة بين الذرتين مازالت كبيرة للحفاظ على التقريب السابق مع أخذ بعين الإعتبار لمبدأ عدم التميز تكون الحالات المقبولة هي :

$$\psi_s = N_s\,[\,\varphi_A(1)\,\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\,\varphi_B(1)\,]$$

متناظر ←

$$\psi_a = Na\,[\,\varphi_A(1)\,\varphi_B(2) - \varphi_A(2)\,\varphi_B(1)\,]$$

حيث :

$$N_s = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \quad , \quad N_a = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}$$

مع :

$$S = \int \varphi_A(1)\,\varphi_B(1)\,\varphi_A(2)\,\varphi_B(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

بإختصار إن مبدأ عدم التمايز للإلكترونات في الجزىء يؤكد على أن الحالات الخاصة للمؤثر $\hat{H}$ يجب أن تكون متناظره وضد متناظره بالنسبة لمؤثر التبادل .

● للحصول على سويات الطاقة الإلكترونية للجزىء H_2 . نبحث عن القيم الخاصة للهاملتون :

$$H = -\frac{h^2}{2m}\Delta_1 - \frac{h^2}{2m}\Delta_2 + v$$

وبإستخدام تقريب طريقة التغيرات أو الاضطراب نجد الطاقة المرفقة بالحالتين ψ_s , ψ_a :

$$\varepsilon_s = 2\,\varepsilon_H + \frac{K + J}{1 + S}$$

$$\varepsilon_a = 2\,\varepsilon_H + \frac{K - J}{1 - S}$$

حيث :

$$K = \int \varphi_A(1)\,\varphi_B(2)\,W\,\varphi_A(1)\,\varphi_B(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 \qquad \text{(تكامل كولون)}$$

$$J = \int \varphi_A(1)\,\varphi_B(2)\,W\,\varphi_A(2)\,\varphi_B(1)\,d\tau_1\,d\tau_2 \qquad \text{(تكامل تبادل)}$$

و :

$$W = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}}$$

ان قيم التكاملات J , K , S تعتمد على المسافة r يدعى التكامل K(تكامل كولون) فإذا كتب بالشكل :

$$K = \int [\,\varphi_A(1)\,]^2\,W\,[\,\varphi_B(2)\,]^2\,d\tau_1\,d\tau_2$$

نرى بأنه يمثل التأثير المتبادل الكولوني لتوزيعي شحنة الكثافة $[\varphi_A(1)]^2$ و $[\varphi_B(2)]^2$. والتكامل J لايوافق أي فعل كلاسيكي ويدعى بتكامل التبادل وهو الذي يساهم أساساً في الطاقة . لهذا فالقوى التي تؤمن استقرار الجزيء H_2 تدعى قوى التبادل .

يبين الحساب من أجـل قيم متوسطه لـ r بأن الحد $(K + J) / (1 + S)$ يكون سالب والحد $(K - J) / (1 - S)$ يكون موجب وينتج عن ذلك بأن الطاقات ε_s و ε_a تكون ممثله بالشكل (١٠ ـ ١٢ ـ أ) .

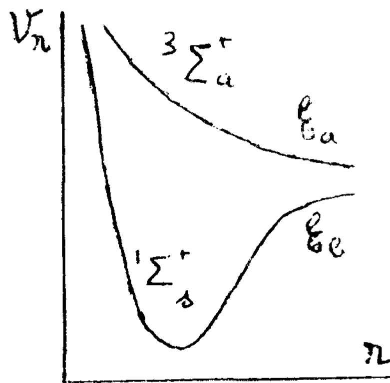
$\mathcal{E}_a$

$\mathcal{E}_s$

r

شكل (١٠ ـ ١٢ ـ أ)

فإذا استمرينا في الحساب بالنسبة لقيم r الأصغر نحصل على الشكل رقم (١٠ — ١٢ — ب) :



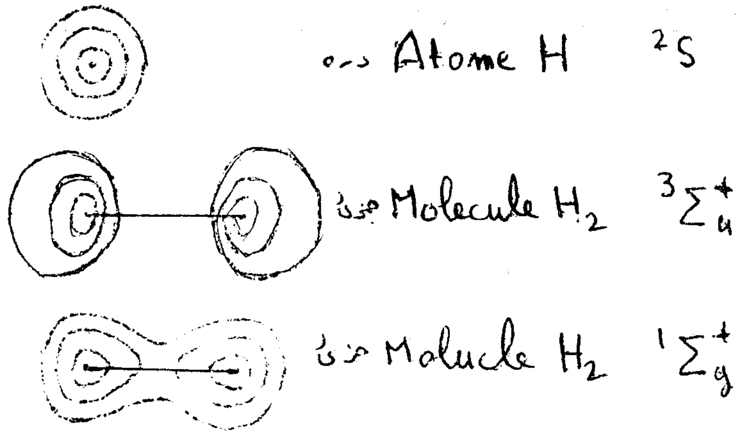
شكل (١٠ — ١٢ — ب)

فالمنحني السفلي ε_s يمثل حالة مستقرة لوجود نهاية صغرى والآخر ε_a يمثل حالة مستقرة . باختصار : يوجد تجاذب بين ذرتي الهيدروجين عندما يكون سبينا الالكترونات متعاكسين ↑↓ وهذا يحدث في الحالة الفردية المستقرة (حالة ارضية $^1\Sigma_g^+$) وتكون قوى التبادل تجاذبية . يوجد تدافع عندما يكون سبيناً الالكترونين متوازيين ↑↑ وهذا يعطـــي حالة ثلاثية غير مستقرة (أول حالة محرضة $^3\Sigma_u^+$) قوى التبادل تدافعية .

والشكل (١٠ — ١٣) يبين كثافة الشحن الالكترونية لذرة H في الحالة ^2S وللجزىء H_2 في الحالتين :

نلاحظ في الحالة الأخيرة بأنه يوجد تراكم شحنة سالبة بين النواتين وهذا ما يؤمن استقرار الجزىء .

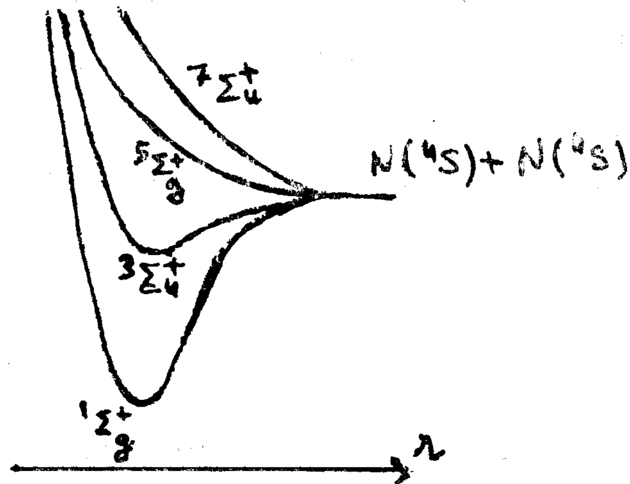
b) جزيئات أخـــرى : يمكن تطبيق الدراسة السابقة على جزيئات أعقد لكـــن بزيادة عدد الذرات تصبح الدراسة أقل دقة لذلك نتبع القاعدة التالية : عندما نعتبر الحالات الجزئية المشكلة انطلاقاً من ذرتين في الحالة S فالحالة الأكثر عمقاً التي تملك تعددية أصغر وترتيب الحالات المحرضة يكون بزيادة التعددية . والشكل



شكل (١٠ — ١٣)

(١٠ — ١٤) يبين بانه بدءاً من ذرتي الآزوت $N\,(^4S) + N\,(^4S)$ نشكل الجزيء N_2 وبالتالي نحصل على الحالات :

$$^1\Sigma_g^+ \,,\; ^3\Sigma_u^+ \,,\; ^5\Sigma^+_g \,,\; ^7\Sigma_u^+$$



شكل (١٠ — ١٤)

هذه هي لقيم لحالة H_2 في جزيئة ثنائية الذرة حيث الرابعة ذات طبيعة مشتركة

فالجذب المطبق بين الذرتين سببه امكانية التبادل داخل الزوج الالكتروني ذو السبين الضد متوازي ⇅ .

ويزداد التجاذب بازدياد عدد ازواج ⇅ الظاهرة عندما يتشكل الجزيء وعلى العكس فإن زوج الكتروني متوازي ⇈ يعطي قوة تبادل تدافعية وفي حالة N_2 لدينا ؛

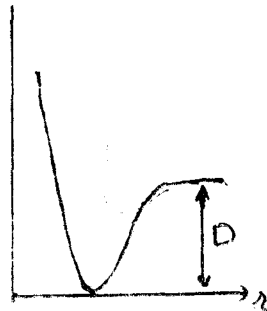
	عدد ازواج ⇅	السبين	الحالة
حالة غير مستقرة	0	$S = 3$	$^{3}\Sigma_u^+$
حالة غير مستقرة	1	$S = 2$	$^{5}\Sigma_g^+$
حالة مستقرة	2	$S = 1$	$^{3}\Sigma_u^+$
حالة مستقرة جداً	3	$S = 0$	$^{1}\Sigma_g^+$

يزداد استقرار الحالة الجزئية مع عدد الأزواج ⇅ التي تتشكل بدأ من الكترون غير ظاهرة في الذرات المنفصلة .

يمكن مقارنة طاقة الارتباط فمثلاً :

$D = 4.5$ ev رابطة مشتركة وحيدة زوج ⇅ 1 $H_2(^{1}\Sigma_g^+)$

$D = 4.5$ ev ثلاث روابط مشتركة زوج ⇅ 3 $N_2(^{1}\Sigma_g^+)$



شكل (١٠ — ١٥)

ندعو بالرابطة المشتركة عدد أزواج ⇅ المشكلة داخل الجزيئة . ندعو بتكافؤ الذرة عدد الإلكترونات الحرة (قابلة لتشكل الأزواج ⇅) تكافؤ ذرة يساوي إلى 2S (حيث S العدد الكمي للسبين الكلي للذرة) ويساوي أيضاً للتعددية (2S + 1) ناقص واحد .

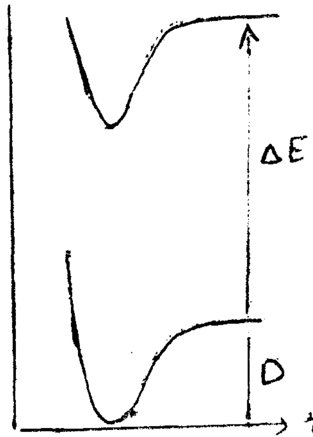
مثـــال :

الحالة الأرضية لذرة الآزوت ^4S إذا يمكن تشكل NH_3 تكافؤ (3)

ذرة الكربون $C = (^1s^2\ ^2s^2\ ^2P^2)\ ^3P$ إذاً التكافؤ هو (2) لكن الحالة المحرضة $(^1s^2\ ^2s^2 2p^3)^5S$ متوضعة على 4,2 ev فوق الحالة الأرضية وفي هـذه الحالة المحرضه هناك أربع إلكترونات حرة ووجود هذه الحالة ذات التحريـض الضعيف يفسر التكافؤ الرباعي لذرة الكربون .

a - في التعميم السابق - النظرية السابقة - أخذت بعين الإعتبار فقط الذرات في حالة S .

b - النظرية السابقة صالحه فقط إذا كانت الحدود الذرية المحرضه بعيدة بصورة كافية على الحالة الأرضية أي أن ΔE للحدود الذرية كبير بالنسبة لـ D شكل (١٠ - ١٦) وهذا يسمح بإهمال اقتران الحالات الجزئية الآتية من الحدود



شكل (١٠ - ١٦)

الذرية التحريضية . ان الشرط E >> D تحقق من أجل الهيدروجين والغازات النادرة أما من أجل الحالات الأخرى فهذه النظرية تؤدي لنتائج غير صحيحة.

١٠ ـ ٥ ـ ٢ ـ طريقة المدارات الجزئية :

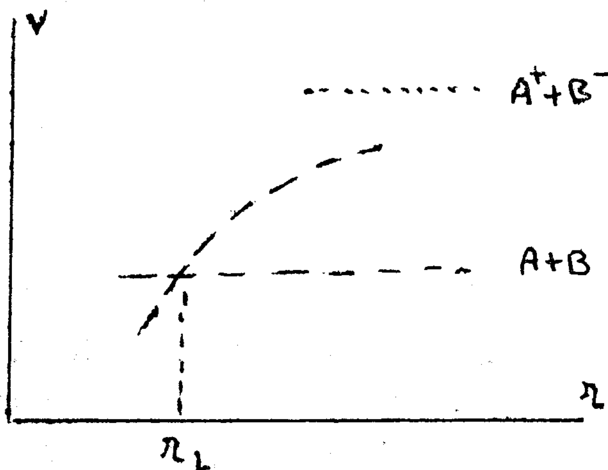
في نقطة الإنطلاق في هذه الطريقة هي التشكيلات الإلكترونية تعتبر حركة الإلكترونات الفردية في حقل ناتج عن النواتين والباقي من الإلكترونات ولمزيد من التفاصيل يراجع كتب الكيمياء الكوانتية .

الرابطة الشاردية liaison Ionique :

يقال أيضاً رابطة الكترو مشتركة liaison electrovalente والرابطة ناتجة عن التجاذب الكهربائي الساكن بين الشوارد الموجبة والشوارد السالبة فمن أجل قيم كبيرة بصورة كافية للمسافة r يمكننا معالجة الشوارد كأنها شحن نقطيـــة حيث يكون كمون التجاذب لهذه الشوارد :

$$V = -\frac{e^2}{r}$$

$$V\,(cm^{-1}) = -\frac{11.6 \times 10^4}{r\,(A^\circ)}$$

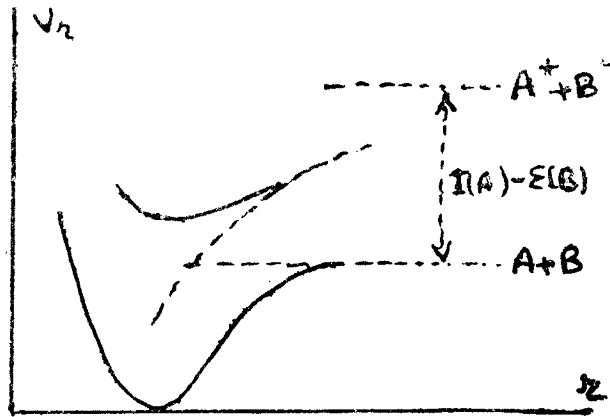


شكل (١٠ ـ ١٧)

والشكل (١٠ — ١٧) يبين كيف يتغير الكمون مابين الحالة الشاردية $(A^{+}+B^{-})$ حيث نلاحظ بان الكمون المعرف بـ $V = e^{2} / r$ يكون بعيد عن المقارب الأفقي حتى عندما تكون r كبيرة ونلاحظ على نفس الشكل الحالة الثانية $(A + B)$ حيث أيضاً المنحني أفقي والكمون الكولوني معدوم . وعند قيم صغيرة لـ r يظهر كمون تدافعي للحالة الشاردية وازواج الكمون التدافعي والتجاذبي يترجم بوجود نهاية صغرى شكل (١٠ — ١٨) .

ينتج من ذلك بأن الحالة الشاردية دائماً مستقرة بينما الحالة المشتركة مستقرة أو غير مستقرة .

تعريف : يقال عن الجزيء شاردي إذا كانت حالته الأساسية هي حالة شاردية ويقال عن الجزيء (ذري) أو مشترك إذا كانت حالته الأساسية حالة ذرية أو مشتركة .



شكل (١٠ — ١٨)

١٠ — ٥ — ٣ — رابطة فاندرفالس Liaison De Van der Waals :

يقال عنها رابطة استقطابية إذا لم يكن هناك رابطة مشتركة أو شاردية مثلاً حالة ذرات الغازات الخاملة حيث تبين التجارب بأنه يوجد بين الذرتين تجاذب ضعيف يترجم « من أجل الغاز » بإبتعاد عن قانون الغاز الكامل . هذا التأثير يؤخذ بعين الإعتبار عندما نستخدم كمعادلة الحالة معادلة فاندرفالس . لهذا السبب نوصف هذا التجاذب

بقوة فاندرفالس . ورابطة فاندرفالس . والجزىء المشكل بهذه الطريقة يدعى جرىء فاندرفالس وكمون فاندرفالس :

$$V \sim -\frac{1}{r^6}$$



الفصل الحادي عشر

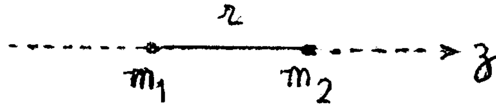
سويات الطاقة الاهتزازية لجزيئة ثنائية الذرة

١١ – ١ – سويات الطاقة الاهتزازية لجزيئة ثنائية الذرة :

لندرس اهتزاز جزيئة ثنائية الذرة أي اهتزاز نواتين حول وضع توازنهما لذلك سنفرض أن الجزيئة هي في حالة إلكترونية محددة (غالباً الحالة الأرضية) .

لدراسة حركة النواتان نستبدل التجاذب الكهربائي الساكن بقيمته المتوسطة المحسوبة على الحالة الإلكترونية المعتبرة .

نفرض بأنه لايوجد إنتقال ولا دوران . لتكن m_2 , m_1 كتلتا النواتان شكل (١١ – ١) الموضوعتان في حقل قوة « حيث r تتغير مع الزمن لكن مركز الكتلة ثابت » ناتج عن التدافع والتجاذب وهذا الحقل يعطي الكمون V ، حيث القيمة الصغرى عند قيمة معينة لـ r_e كما في الشكل :



الشكل (١١ – ١)

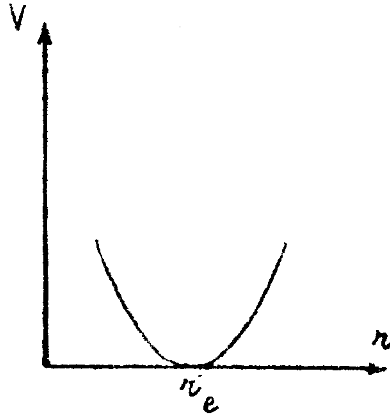
١١ – ١ – ١ – الهزاز التوافقي :

كتقريب أولي نستخدم كمون الهزاز التوافقي في الشكل (١١ – ٢) والعلاقة

التالية :

$$V = \tfrac{1}{2} f (r - r_e)^2 = \tfrac{1}{2} f\ \rho^2 \qquad (١١ - ١)$$

$\rho = (r - r_e)$ تمثل تحدد الرابطة .



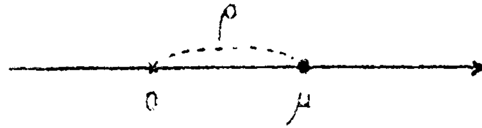
شكل (١١ - ٢)

تكافىء الكتلتان كتلة مختزلة μ مثبتة في نقطة ما بقوة كما في الشكل (١١ - ٣).

$$F = - f\ \rho = - \frac{dV}{d\rho} \qquad (١١ - ٢)$$

وللحصول على سويات الطاقة يجب حل معادلة شرودينغر :

$$H\ \psi = E\ \psi \qquad (١١-٣)$$



شكل (١١ - ٣)

سويات الطاقة :

بحل المعادلة السابقة (ميكانيك الكم) نجد :

$$E_v = h\,\nu_c\,(v + ½) \qquad (٤ - ١١)$$

حيث $v = 0, 1, 2, \ldots$

ν_c تردد الهزاز في الميكانيك الكلاسيكي و يساوي :

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}} \qquad (٥ - ١١)$$

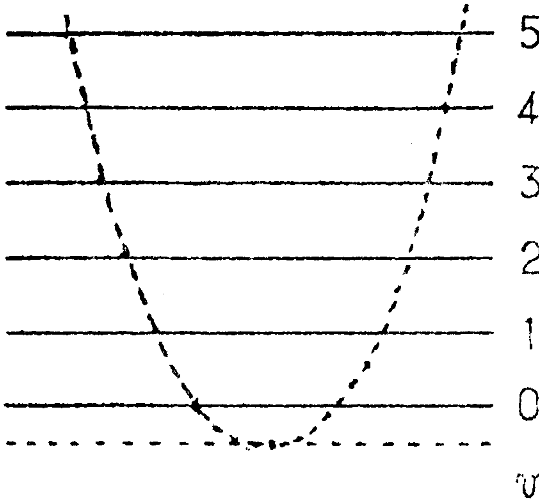
تعطى علاقة الحدود الطيفية الإهتزازية بالعلاقة :

$$G(v) = \frac{Ev}{hc} = \omega\,(v + ½)$$

تعطى بالسم⁻¹ (cm^{-1})

$$\omega = \nu_c / c$$

والشكل رقم (١١ — ٤) يعطي مخطط سويات الطاقة .



شكل (١١ — ٤)

التوابع الموجية : تعطى الحالات الخاصة بـ :

$$\psi_v = N_v\, e^{-\alpha\,\rho^2/2} H_v(\sqrt{a}\,\rho) \qquad (٧ - ١١)$$

H_v كثيرات حدود هرميت حيث :

$$\alpha = \frac{2\pi\sqrt{\rho\mu}}{h} \qquad (١١ - ٨)$$

N_v ثابت التنظيم يعطى بـ :

$$N_v = \left\{ \frac{\sqrt{\alpha}}{\quad} \right\}^{1/2} \qquad (١١ - ٩)$$

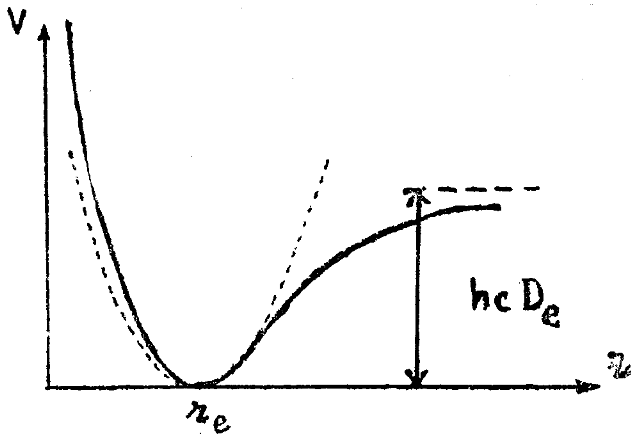
١١ - ١ - ٢ - الهزاز اللاتوافقي :

العلاقة (١) تمثل الكمون في حالة قريبة من التوازن لكن عندما $r \to 0$ فإن $V \to \infty$ وعندما $r \to \infty$ فإن $V \to hc\,De$ أي إلى قيمة مساوية لطاقة التفكك للجزيء كما في الشكل (١١ - ٥) حيث الخط المنقط يمثل كمون الهزاز التوافقي .

ولدراسة طاقة الإهتزاز يجب أن يستبدل الكمون بكمون الهزاز اللاتوافقي :

١ - نشر بسلسلة :

$$V = \tfrac{1}{2} f (r - r_e)^2 + g (r - r_e)^3 + J (r - r_e)^4 + \ldots \qquad (١١ - ١٠)$$



شكل (١١ - ٥)

$$j << g << f$$

بحل معادلة شرودينغر بإستخدام هذا الكمون بطريقة التغيرات نجد علاقة الحد الطيفي

الإهتزازي .

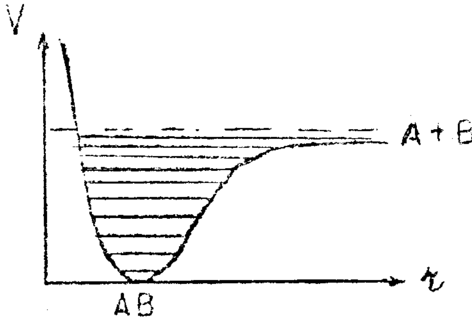
$$\frac{Ev}{hc} = G(v) = \omega_e (v + ½) - \omega_e X_e (v_e + ½)^2 + \omega_e Y_e (v + ½)^3$$

(١١ — ١١)

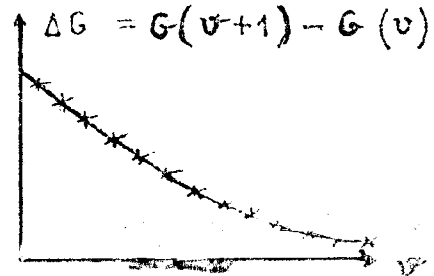
حيث $v = 0, 1, 2, \ldots,$.

سؤال يطرح نفسه هل عدد سويات الطاقة الإهتزازية الملاحظ تحت سوية التفكك منتهي أم غير منتهي . والجواب يعتمد على شكل التابع $V(r)$ فمن أجل القيم الكبيرة لـ r نميز حالتين :

١١ — ١ — ٢ — ١ الجزيئات AB « ذرية » رابطة مشتركة وهذه تتفكك لتعطي A + B عدد سويات الطاقة الإهتزازية منتهي كما في الشكلين (١١ — ٦) و (١١ — ٧) .

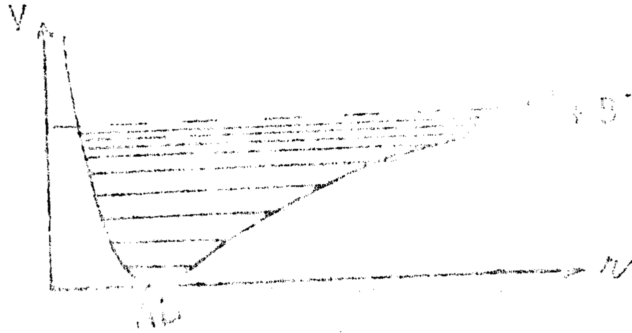


شكل (١١ — ٦)

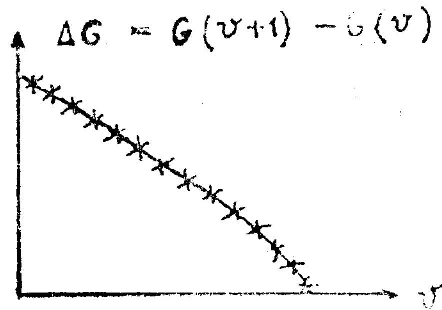


شكل (١١ — ٧)

١١ — ١ — ٢ — ٢ الجزيئة AB شاردية (رابطة شاردية) أي تتفكك AB لتعطي $A^+ + B^-$ والكمون $V(r)$ يكافىء حالة r كبيرة بصوره كافيــة كمون كــولون التجاذبي للنواتــين ويتقارب مع الخط الأفقي بصورة أسرع من الحالة شكل (١١ — ٧) وعدد سويات الطاقــة غير منتهي الشكلين (١١ — ٨) و (١١ — ٩) .



شكل (١١ — ٨)



شكل (١١ — ٩)

١١ — ١ — ٢ — ٣ — الحدود الطيفية $G_o(v)$:

بدلاً من استخدام $G(v)$ المقاسه بدأ من نهاية منحني الكمون $V(r)$ نستخدم غالباً $G_o(v)$ المقاسه انطلاقاً من أخفض سوية اهتزازية :

$$v = 0$$

$$G_o(v) = G(v) - G(0) \qquad (١١ - ١٢)$$

والعلاقة (١١) تعطي :

$$G(0) = \tfrac{1}{2}\,\omega_e - \tfrac{1}{4}\,\omega_e X_e + 1/8\,\omega_e Y_e \qquad (١١ - ١٣)$$

$$G_o(v) = \omega_e v - \omega_e X_e (v^2 + v) + \omega_e Y_e \left(v^2 + \frac{3\ v^2}{2} + \frac{3v}{4} \right) \qquad (١١ - ١٤)$$

سنفرض ان :

$$G_o(v) = \omega_o v - \omega_o X_o v^2 + \omega_o Y_o v^3 \qquad (١١ - ١٥)$$

حيث :

$$\omega_o = \omega_e - \omega_e X_e + 3/4\, \omega_e Y_e + \dots \qquad (١١ - ١٦)$$

$$\omega_o = \omega_e X_e - 3/4\, \omega_e Y_e + \dots \qquad (١١ - ١٧)$$

$$\omega_o Y_o = \omega_e Y_e - \dots \qquad (١١ - ١٨)$$

2) تابع كمون مورسن :

$$\frac{V}{hc} = D_e \left[1 - e^{-\beta (r - r_o)}\right]^2 \qquad (١١ - ١٩)$$

عندما $r \rightarrow \infty$ فإن $V / hc \rightarrow D_e$ وعندما تكون $r - r_o$ ذات قيمة صغيرة فإنه عندها :

$$V \sim hc\, \beta^2 (r - r_e)^2 \qquad (١١ - ٢٠)$$ كمون هزاز توافقي

بتعويض تابع الكمون في معادلة شرودينغر وبحلها نجد :

$$G(v) = \beta \sqrt{\frac{D_e h}{2 \pi^2 c \mu}}\, (v + 1/2) - \frac{h \beta^2}{8\pi^2 c\mu} (v + 1/2)^2 \qquad (١١ - ٢١)$$

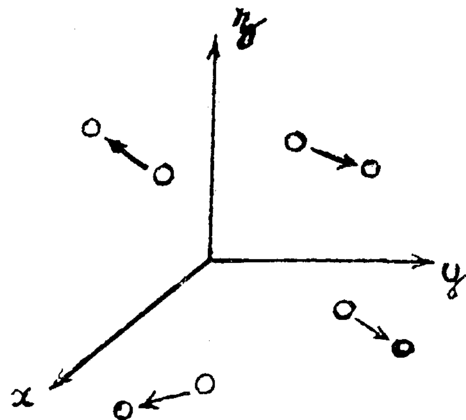
نلاحظ هنا أن $G(v)$ يحوي فقط حدين بينما العلاقة (١١ – ١١) تحوي سلسلة حدود نطابق بين (١١ – ١١) و (١١ – ٢١) نجد :

$$\omega_e = \beta \sqrt{\frac{D_e h}{2 \pi^2 c \mu}} \qquad (١١ - ٢٢)$$

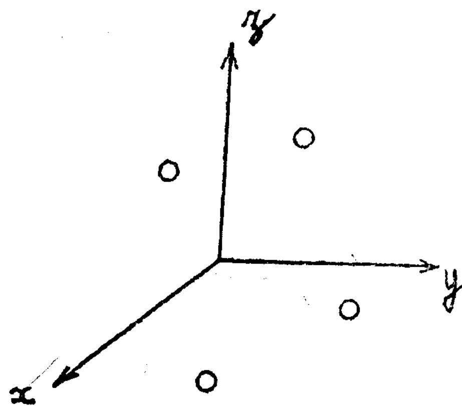
١١ – ٢ – الإهتزازات الطبيعية :

في جزيئة متعددة الذرات تهتز الأنوية حول وضع توازنها (اهتزازات ذات سعة صغيرة) وسنبين كيف يمكن لهذه الاهتزازات المعقدة أن تتحال إلى مجموعة

اهتزازات طبيعية . هذا التحليل يسمح بكتابة الطاقة الإهتزازية لجزيئة كمجموع طاقات عدد من الهزازات الهارمونية (التوافقيه) مرفقة بكل اهتزاز طبيعي . وسنفرض بأن الجزيء عندما يهتز يؤدي إلى تغير في الشكل الهندسي والشكل (١١ — ١٠) يعطي جزيئة رباعية الذرة والشكل (١١ — ١١) يمثل تشويه لشكل الجزيئة .



شكل (١١ — ١١)

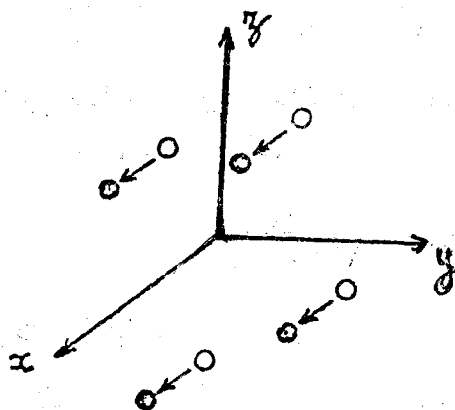


شكل (١١ — ١٠)

ولابعاد الحركة الإنتقالية لمجموعة سنفرض أن :

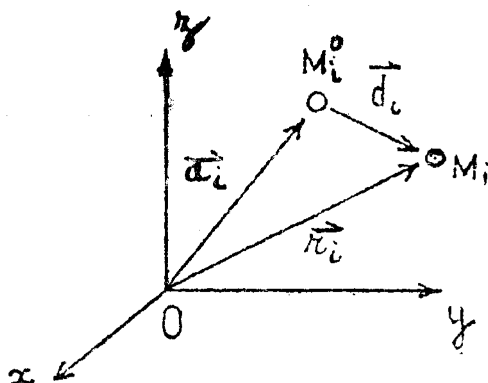
— المجموعة xyz ثابتة في الفضاء

— لن نعتبر مجموعة أشعة الإنتقال كما هي ممثلة في الشكل (١١ — ١٢)



شكل (١١ — ١٢)

الشكل (١١ – ١٣) يمثل الوضع اللحظي للنواة i ذات الكتلة M_i ووضع توازنها M_i^o لنفرض أن :



شكل (١١ – ١٣)

$$\vec{\rho_i} = \mathbf{r}_i - \mathbf{a}_i \quad \text{شعاع الإنتقال للنواة} \qquad (١١ - ٢٢)$$

$$\mathbf{r}_i \begin{vmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{vmatrix} \qquad \mathbf{a}_i \begin{vmatrix} x_i^o \\ y_i^o \\ z_i^o \end{vmatrix} \qquad \rho_i \begin{vmatrix} \Delta x_i \\ \Delta y_i \\ \Delta z_i \end{vmatrix} \qquad (١١ - ٢٣)$$

وشعاع السرع للهذه النواة هو :

$$\mathbf{V}_i \begin{vmatrix} x'_i = \Delta x'_i \\ y'_i = \Delta y'_i \\ z'_i = z'_i \end{vmatrix} \qquad (١١ - ٢٤)$$

لنحدد بأي شكل المجموعة xyz بشكل التوازن للأنوية :

a) – مبدأ المجموعة xyz (0) مختلط مع مركز الجاذبية للتشكيل التوازني

$$\sum_i m_i x_i^o = 0 \qquad \sum_i m_i y_i^o = 0 \qquad \sum_i m_i z_i^o = 0$$

b) — الاتجاهات xyz هي الإتجاهات الرئيسية الكمية حركة تشكيل التوازن :

$$\sum_i m_i x_i^o y_i^o = 0 \qquad \sum_i m_i y_i^o z_i^o = 0 \qquad \sum_i m_j x_i^o z_i^o = 0$$

الطاقة الحركية : تعطى الطاقة الحركية الإهتزازية بالعلاقة :

$$2 T_v = \sum_i m_i v_i^2 = \sum_{i=1}^{N} m_i (\Delta x'^2_i + \Delta y'^2_i + \Delta z'^2_i)$$

إذا أدخلنا احداثيات جديدة :

$$S_1 \quad S_2 \quad \ldots \quad S_{3N}$$

الإنسحاب الديكارتي يساوي :

$$\sqrt{m_1}\, \Delta x_1 \quad \sqrt{m_1}\, \Delta y_1 \quad \sqrt{m_1}\, \Delta z_1 \quad \sqrt{m_2}\, \Delta x_2 \quad \ldots \quad \sqrt{m_N}\, \Delta z_n$$

والطاقة الحركية للإهتزاز تأخذ الشكل :

$$2 T_v = \sum_{j=1}^{3N} S'^2_j$$

١١ — ٢ — ١ — الطاقة الكامنة :

يعبر عن الطاقة الكامنه كتابع للانسحابات الديكارتية S_j وبالتالي فإن الطاقة الكامنه تعطى :

$$2 V = 2 V_o + 2 \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial S_j}\right)_o S_J + \sum_{j,k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_j\, \partial S_k}\right)_o S_j S_k$$

$$+ 1/3 \sum_{j\,k} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial S_j\, \partial S_k}\right) S_j S_k S_l + \ldots \qquad (١١ — ٢٥)$$

والدليل 0 يعني وضع التوازن حيث :

$$S_1 = S_2 = \ldots = S_{3N} = 0$$

وبما أنه فقط لفرق الكمون له معنى فيزيائي لذلك سنختاره $V_o = 0$ وهو وضع التوازن كذلك :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S_j}\right)_o = 0 \qquad j = 1,2 \ldots 3N \qquad (١١ - ٢٦)$$

ومنه نجد :

$$2V = \sum_{j\,k=1}^{3N} f_{jk} S_j S_k + 1/3 \sum_{j,\,k,\,l}^{3N} f_{jkl} S_j S_k S_l + \ldots \qquad (١١ - ٢٧)$$

تعريف الاحداثيات الطبيعية :

سنفرض أن إنسحابات الأنوية صغيرة جداً بحيث يمكن أن نأخذ فقط الحد الأول من العلاقة (13) إذاً :

$$2T_v = \sum_{j=1}^{3N} S'^2_j \qquad (١١ - ٢٨)$$

$$2V' = \sum_{j,k=1}^{3N} f_{jk} S_i S_k \qquad (١١ - ٢٩)$$

لنقوم بالتحويلة التالية :

$$Q_m = \sum_{j=1}^{3N} l_{mj} S_j \qquad (١١ - ٣٠)$$

باستخدام العلاقة (16) نكتب :

$$2T_v = \sum_{m=1}^{3N} Q'^2_m \qquad (١١ - ٣١)$$

$$2V' = \sum_{m=1}^{3N} \lambda_m Q^2_m \qquad (١١ - ٣٢)$$

تدعى الإحداثيات Q_m بالاحداثيات الطبيعية والطاقة الكلية لمجموعة المهتزات الهارمونية تعطى بالعلاقة :

$$E_v = T_v + V' = \frac{1}{2} \sum_{m} (Q'^2_m + \lambda_m Q^2_m) \qquad (١١ - ٣٣)$$

١١ – ٢ – ٢ – المعادلة السلمية :

باشتقاق المعادلة (١١ – ٢٣) بالنسبة للزمن نحصل على :

$$Q'_m = \sum_{j=1}^{3N} l_{mj} S'_j \qquad (١١ - ٣٤)$$

هذه التحويلة المتعامده Orthoganale تترك علاقة مربع طول الشعاع لامتغير وخاصة أن الطاقة الحركية T_v . يمكن أن نعرف التحويلة (١١ – ٢٩) لتحويلة متعامده Orthognal والتي تسمح بالإنتقال من العلاقة (١١ – ٢٩) إلى (١١ – ٣٢) أي بتقطير المصفوفة $\{f_{jk}\}$ وليكن λ_m قيمتها الخاصة :

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{2} & \cdots & f_{1N} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & \cdots & f_{2,3N} \\ \vdots & & & \\ f_{3N,1} & \cdots & & f_{3N,3N-\lambda} \end{vmatrix} = 0 \qquad (١١ - ٣٥)$$

يقال عن هذه المعادلة بالمعادلة السلمية أي :

$$\det (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda) = 0 \qquad (٣٦ - ١١)$$

(٣٧ — ١١) $\delta_{ij} = 1$ إذا كان $i = j$ و $\delta_{ij} = 0$ إذا كان $i \neq j$

مبرهنة :

للمعادلة السلمية (6) جذور معدومة مطابقة لاحداثيات مرافقة للانسحابات كمجموعة للجزىء .

لتبيان هذه النتيجة سنؤثر على الإحداثيات S_j (المعرفـــة بالعلاقة 7 و 8) التحويلة المتعامدة .

$$R_n = \sum_{j=1}^{3N} L_{nj} \, S_j \qquad (٣٨ - ١١)$$

حيث R_n هي 3N احداثية مابين (متوسطة) نرمز لها بـ :

$$R_1 , R_2 , \ldots R_6 \qquad Q'_1 \ldots . Q'_{3N-6}$$

والتحويلة 24 معرفة بالجدول I حيث $R_1 \; R_2 \; R_3$ متناسبة مع اسقاط x , y , z للحد الأول من الشرط الأول لـ Eckart .

ونرى أن R_6 , R_5 , R_4 متناسبة مع اسقاط x , y , z للحد الأول من الشرط الثاني لـ Eckart . الثوابت السته N'_α , N_α $(\alpha = x , y , z)$ تكون ثوابت تنظيم مختاره بشكل :

$$\sum L^2_{nj} = 1 \qquad (٣٩ - ١١)$$

من أجل الاحداثيات الستة R_n تصبح :

$$N_x = N_y = N_z = \frac{1}{M^{1/2}} \qquad \left(M = \sum_{i=1}^{N} m_i \right)$$

$$N'_x = \left[\sum_i m_i (y_i^{o2} + z_i^o) \right]^{-\frac{1}{2}} = (I^e_{XX})^{-1/2}$$

(٤٠ — ١١)

$$N'_y = (I^e_{yy})^{-1/2} \qquad N'_z = (I^e_{zz})^{-1/2}$$

$I^e_{\alpha\alpha}$ العزم الحركي لتشكيلة التــوازن بالنسبة للمحور $\alpha = (x, y, z)$ المعاملات l'_{nj} هي اختيارية إلا أنه يجب أن تختار بشكل تكون فيه Q'_n منتظمة ، متعامدة بين بعضها البعض ومعامده للإحداثيات R_n .

$$R_1 = N_x \sum_{i=1}^{N} m_i^{1/2} (m_i^{1/2} \Delta x_i)$$

$$R_2 = N_y \sum_{i=1}^{N} m_i^{1/2} (m_i^{1/2} \Delta y_i)$$

$$R_3 = N_3 \sum_{i=1}^{N} m_i^{1/2} (m_i^{1/2} \Delta z_j)$$

$$R_4 = N'_x \sum_{i=1}^{N} m_i^{1/2} [y_i^o (m_i^{1/2} \Delta z_i) - z_i^o (m_1^{1/2} \Delta y_i)]$$

$$R_5 = N'_y \sum_{i=1}^{N} m_i^{1/2} [z_i^o (m_i^{1/2} \Delta x_i) - x_i^o (m_i^{1/2} \Delta z_i)]$$

$$R_6 = N'_z \sum_{i=1}^{N} m_i^{1/2} [x_i^o (m_i^{1/2} \Delta y_i) - y_i^o (m_i^{1/2} \Delta x_i)]$$

$$Q'_1 = \sum_{j=1}^{3N} l'_{1j} S_j$$

$$Q'_2 = \sum_{j=1}^{3N} l'_{2j} S_j$$

$$\vdots$$

$$Q'_{3N-6} = \sum_{j=1}^{3N} l'_{3N-6} S_j$$

(١١ — ٣٨) جذور I تعريف التحويلة

والجدول II يعطي مصفوفة معاملات L_{nj} ومن السهل التأكد أن هذه المصفوفة متعامده

$$\sum_j L_{nj} L_{n'j} = \delta_{n'n'}$$

— R_n منتظمة بفضل اختيار الثوابت N_α , N'_α

— R_2 R_1 , R_3 متعامده ظاهرياً

— R_2 R_1 , R_3 متعامـــده مع R_6 R_6 R_4 إذا اختيرت مجموعة الـ xyz بشكل تحقق العلاقات (4)

— R_6 R_5 R_4 متعامده إذا أختيرت x y z بشكل تحقق العلاقات (١١ — ٢٤) أخيراً Φ'_n منتظمة متعامده فيما بينها ومتعامدة مع R_n بإعتبار أننا فرضنا الشروط l'_{nj} التحويلة (١١ — ٣٨) متعامده . يمكن أن نكتب :

$$S_j = \sum_{n=1}^{3N} L_{nj} R_n$$

	$S_1 =$	$S_2 =$	$S_3 =$	$S_4 =$
	$m_1^{1/2} \Delta x_2$	$m_1^{1/2} \Delta y_1$	$m_1^{1/2} \Delta z$	$m_2^{1/2} \Delta x_2$ ......
R_1	$m_1^{1/2} / M^{1/2}$	0	0	$m_2^{1/2} / M^{1/2}$ ......
R_2	0	$m_1^{1/2} / M^{1/2}$	0	0
R_3	0	0	$m_1^{1/2} / M^{1/2}$	0
R_4	0	$-\frac{m_1^{1/2} z_i^o}{(I^e_{xx})^{1/2}}$	$\frac{m_1^{1/2} y_i^o}{(I^e_{xx})^{1/2}}$	0
R_5	$\frac{m_1^{1/2} z_i^o}{(I^e_{yy})^{1/2}}$	0	$-\frac{m_1^{1/2} x_i^o}{(I^e_{yy})^{1/2}}$	$\frac{m_2^{1/2} z_2^o}{(I^e_{yy})^{1/2}}$
R_6	$-\frac{m_1^{1/2} y_1^o}{(I^e_{zz})^{1/2}}$	$\frac{m_1^{1/2} x_1^o}{(I^e_{zz})^{1/2}}$	0	$-\frac{m_2^{1/2} y_2^o}{(I^e_{zz})^{1/2}}$
Q'_1	l'_{11}	l'_{12}	l'_{13}	l'_{14}
Q'_2	l'_{21}	l'_{22}	l'_{23}	l'_{24}
......	....	....	......	......

جدول II مصفوفة معاملات L_{nj}

لدى قراءة الجدول II بشكل أفقي يسمح لنا بالتعبير عن R_n كتابع لـ S_i وعند قراءته عمودياً فهو يسمح لنا بالتعبير عن S_j كتابع لـ R_n . إذا فرضنا الآن أن كل الإحداثيات R_1 معدومه ماعدا واحدة نرمز لها بـ R_n' تصبح :

$$S_j = L_n'{}_j R_n' \quad (j = 1, 2, \ldots, 3N) \qquad (١١ - ٤١)$$

وهي علاقات تسمح بالحصول على الإنزياحات لـ 3N نواة $\Delta\alpha_i$ $(\alpha = x, y, z)$ مرافقة لاحداثي R_n إذا فرضنا مثلاً :

$$R_1 = R$$

$$R_2 = R_3 = \ldots = R_6 = Q'_1 = Q'_2 \ldots = Q'_{3N6} = 0$$

(١١ - ٤٢)

فالجدول II يسمح بكتابة العلاقات 28 تحت الشكل التالي :

$$S_1 = \frac{m_1^{1/2} R}{M^{1/2}}, \ S_2 = 0, S_3 = 0, S_4 = \frac{m_2^{1/2} R}{M^{1/2}} \qquad (١١ - ٤٣)$$

ومنه :

$$\Delta x_1 = \Delta x_2 = \ldots \Delta x_n = \frac{R}{M^{1/2}} \qquad (١١ - ٤٤)$$

$$\Delta y_1 = \ldots = \Delta y_N = \Delta z_1 \ldots \Delta z_N = 0$$

وهذا يبين بأن الاحداثي R_1 مرافق لإنتقال كمجموعة للجزيء بصورة موازية للمحور x والشيء ذاته بالنسبة للمحور y .

R_2 , R_3 مرافقة لانتقالين كمجموعة موازية لـ y , z وأن R_4 و R_5 و R_6 مرافقة للدورانات كمجموعة حول المحاور x , y , z على التوالي .

الاحداثيات R_n مرافقة للإنسحابات كمجموعة . والـ 6 — 3N احداثية Q'_n المتعامده مرافقة لتشويهات تشكيله أنوية ما . ينتج بأن الطاقة الكمونية لاتعتمد إلا على التشويهات وستعطى بالعلاقة :

$$2V = \sum_{j,k=1}^{3N-6} f'_{j,k}\, Q'_j\, Q'_k \qquad (١١ — ٤٥)$$

بمقارنة العلاقتان (١١ — ٢٩) و (١١ — ٤٥) نجد أنه عندما نقوم بتغير الاحداثيات (١١ — ٣٨) فتحويله مصفوفة المعاملات f_{jk} (١١ — ٣٨) يمكن أن تعطى كما يلي :

$$\begin{array}{c|c|} & S \\ \hline S & f_{jk} \\ \hline \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c|c|c|} & Q' & R \\ \hline Q' & f'_{jk} & 0 \\ \hline R & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \qquad (١١ — ٤٦)$$

المربعات الكبيرة في المصفوفتين $3N \times 3N$ وللإنتقال إلى الاحداثيات الطبيعية Q_n (المعرفة بـ (١١ — ٣٠) و (١١ — ٣١) و (١١ — ٣٢)) يكفـي أن نجعل المصفوفة الجزئية f'_{jk} قطرية .

$$\begin{array}{|c|} \hline \quad\quad \\ \hline \end{array} \qquad \begin{array}{c|c|c|} & Q & R \\ \hline Q & \begin{matrix} \lambda_1 & & \\ & \lambda_2 & \\ & & \lambda_2 \end{matrix} & 0 \\ \hline R & 0 & \begin{matrix} & 0 \\ 0 & \end{matrix} \\ \hline \end{array} \qquad (١١ — ٤٧)$$

برهنا على أن للمعادلة السلمية (١١ — ٣٥) ست جذور معدومه $\lambda = 0$ كل واحد مرافق لإنزياح الجزيء كمجموعة (bloc) .

١١ ـ ٢ ـ ٣ ـ علاقة الطاقة الإهتزازية (الكلاسيكية) كتابع للإحداثيات الطبيعية :

الاعتبارات السابقة تؤدي لتميز 3N احداثية Q معرفة بالعلاقات (١١ — ٣٠) و (١١ — ٣١) و (١١ — ٣٢) فمن ناحية 6 — 3 N احداثية طبيعية مرافقة للتشوهات نرمز لها بـ $Q_1 , Q_2 , \ldots , Q_{3-N6}$.

ومن ناحية أخرى هناك ستة احداثيات للإنسحابات نرمز لها بـ $R_6 \ldots . R_1$ ومن أجل حركة أعم لمجموعة الأنوية تعطي عبارة الطاقة الكامنه والحركية بالعلاقتين :

$$2V' = \sum_{m=1}^{3N-6} \lambda_m Q'_m \qquad (١١ - ٤٨)$$

$$2T = \sum_{m=1}^{3N-6} Q'^{\cdot}_m + \sum_{m=1}^{6} R'^2_m \qquad (١١ - ٥٠)$$

إذا كنا مهتمين بالطاقة الحركية الاهتزازية T_v فالشروط التي تعبر عن عدم وجود إنتقال ولا دوران هي :

$$R_1 = R_2 = \ldots . R_6 = 0 \qquad (١١ - ٥١)$$

الشرط الأول والثاني لـ Eckart ومنه نجد :

$$2T_v = \sum_{m=1}^{3N-6} Q'^2_m \qquad (١١ - ٥٢)$$

وبالتالي الطاقة الكلية الاهتزازية في الميكانيك الكلاسيكي تعطى بالعلاقة :

$$E_v = T_v + V' = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{3N-6} (Q'^2_m + \lambda_m Q^2_m) \qquad (١١ - ٥٣)$$

لم ندخل حتى الآن تعددية الجذور الغير معدومه للمعادلة السلمية ليكن λ_s جذر غير معدوم للمعادلة السلمية 21 أي درجـة التوالد d_s مساوية إلى 1 أو لـ 2 أو لـ 3 حسب الجذر فردي أو مضاعف أو ثلاثي .

– عندما يكون $d_s = 1$ لكل جذر λ_s يطابق احداثي طبيعي واحد .

– عندما يكون $d_s = 2$ لكل جذر λ_s يطابق احداثيان طبيعيان نرمز لها Q_{s1}—Q_{s2}

– عندما يكون $d_s = 3$ لكل جذر λ_s يطابق ثلاثة احداثيات طبيعية نرمز لها بـ Q_{s1} , Q_{s2} , Q_{s3} .

بصورة عامة ليكن Q_{s6} هو الاحداثي الطبيعي حيث s يميز الجذر λ_s الغير معدوم للمعادلة (١١ – ٣٥) و σ يمكن أن يأخذ القيم 1 أو 2 , 1 أو 3 , 2 , 1 ...... وبالتالي يمكن أن نكتب العلاقة (١١ – ٥٣) بالشكل :

$$E_v = T_v + V' = \sum_{s} \frac{1}{2} \left(\sum_{\sigma} Q'^2_{s\sigma} + \lambda_s \sum_{\sigma} Q^2_{s\sigma} \right. \qquad (١١ - ٥٤)$$

والطاقة الإهتزازية تبدو كمجموعة حدود من الشكل :

إذا كان $d_s = 1$ فإن

$$E_s = \frac{1}{2} [Q'_s + \lambda_s Q^2_s] \qquad (١١ - ٥٥)$$

إذا كان $d_s = 2$ فان

$$E_s = \frac{1}{2} [Q'^2_s + Q'^2_{2s} + \lambda (Q^2_{s1} + Q^2_{s2}) \qquad (١١ - ٥٦)$$

إذا كان $d_s = 3$ فإن :

$$E_s = \frac{1}{2} [Q'^2_{s1} + Q'^2_{s2} + Q'^2_{s3} + \lambda_s (Q^2_{s1} + Q^2_{s2} + Q^2_{s3})] \qquad (١١ - ٥٧)$$

وهذه العلاقات هي طاقات الهزاز التوافقي أحادي أو ثنائي أو ثلاثي البعد و λ_s (ثابتة القوة) .

والعلاقات التالية تسمح لنا بالإنتقال من الإحداثيات الطبيعة إلى الديكارتيه .

$$Q_{s\sigma} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha =} l^{\alpha}_{is\sigma} m_i^{1/2} \Delta\alpha_i \qquad (١١ - ٥٨)$$

$$m_i^{1/2} \Delta\alpha_i = \sum_{s} \sum_{\sigma} l^{\alpha}_{is\sigma} Q_{s\sigma} \qquad (١١ - ٥٩)$$

حالة جزيئات خطية :

ليكن المحور oz هو محور التوازن للجــزيء الخطي حيث نعتبر الأنوية نقطية والدوران حول oz لايؤدي إلى أي انزياح لتشكيلة التوازن وهذا يعني بأن 3N درجة حرية تحدد الحركة الأكثر عموماً لمجموعة الأنوية والمــؤلفه من خمس درجات حرية مرافقة لإنزياحات تشكيل التوازن و 5 — 3 N درجة حرية مرافقة لتشوهات تشكيل التوازن . ومنه نجد بأن عدد الاحداثيات الطبيعية لجزيئة بـ N ذرة مساوي إلى 6 — 3 N إذا كان الجزيء غير خطي و 5 — 3 N إذا كان الجزيء خطي .

١١ — ٢ — ٤ — الحساب العملي للإحداثيات الطبيعية :

تسمح الطريقة الموصوفة في الفقرة السابقة (استخدام التحويلة 24) بفهم معنى الاحداثيات الطبيعية . إلا أنه للحساب العملي للإحداثيات الطبيعية أي حساب $l^{\alpha}_{is\sigma}$ نستخدم طريقة أخرى لن نشرحها هنا (احداثيات التناظر المصفوفاتF و G لولسون).

مخططات الإهتزاز :

في المعادلة 45 إذا عدمنا كل $Q_{s\sigma}$ ماعدا واحدة نحصل على الانزياحات الديكارتية للأنوية من أجل أي احداثي طبيعي وبشرط معرفة قيم المعاملات $l^{\alpha}_{is\sigma}$. ومنها نوجد مخططات الإهتزاز المتعلقة بمختلف الإحداثيات الطبيعية لجزيء . وهذه المخططات معطية بالأشكال 5 و 6 و 7 لأنواع ثلاث من الجزيئات .

a - جزيء ثلاثي الذرة غير متناظر خطياً XY_2 :

$3N - 6 = 3 \qquad N = 3$

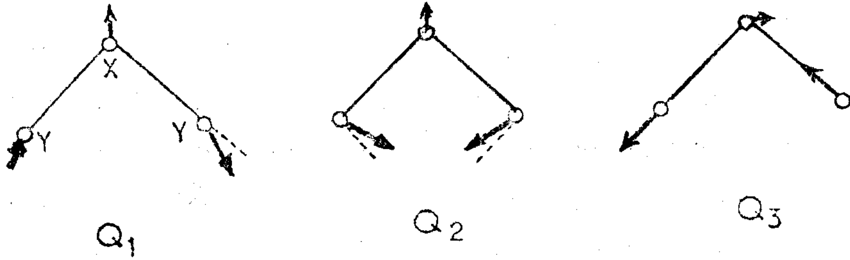
إذاً يوجد ثلاث احداثيات طبيعية (Q_1 , Q_2 , Q_3) غير متوالده .

مثـال :



..... NO_2 , SO_2 , H_2S , H_2O

Q_3 احداثي تكافؤ ضد متناظر ، Q_2 , Q_1 احداثيات موافقة اختلاط اهتزاز تكافؤ تناظري واهتزاز تشويه زاوية شكل (١١ — ١٤) عندما تكون كتلة النواة Y أكبر من كتلة X حالة H_2O و H_2S فالاحداثي Q بجوار احداثي التكافؤ التناظري والاحداثي Q_2 قريب جداً من احداثي التشويه الزاوي .



شكل (١١ — ١٤)

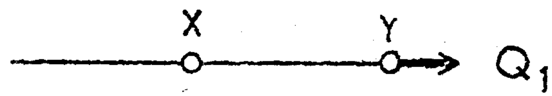
b - **جزيئات خطية ثلاثية الذرة :**

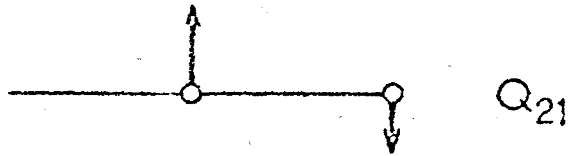
$$3N - 5 = 4 \qquad N = 3$$

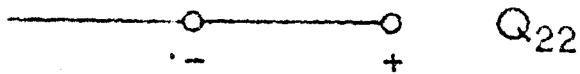
يوجد أربع احداثيات طبيعية إثنان منها (Q_3 , Q_1) غير متوالدان واثنتان (Q_{21} و Q_{22}) ينتميان إلى اهتزاز مضاعف التوالد . هنا نميز :

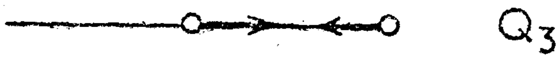
١ — جزيئات متناظره XY_2 مثال CS_2 , CO_2 ..... . حيث Q_1 احداثي تناظري للتكافؤ ، Q_{22} , Q_{21} احداثيات للتشويه الزاوي (في مستويات متعامدان) ينتميان لنفس الإهتزاز المضاعف التوالد شكل (١١ — ١٥) .

٢ — جزيئات غير متناظره XYZ مثال HCN , N_2O , ... كما في الحالة السابقة الاحداثيات الغير متوالده Q_3 , Q_1 مرافقة لاهتزازات موازيه لمحور الجزيء والاحداثيات Q_{21} و Q_{22} موافقة لإهتزاز ثنائي التوالد متعامد مع محور الجزيء شكل (١١ — ١٦) .

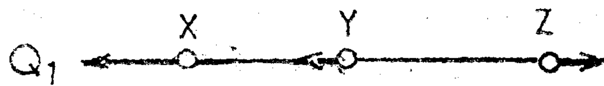


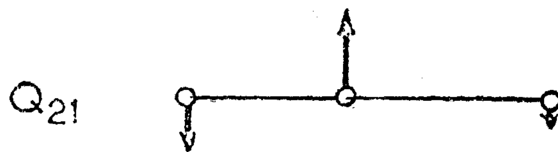


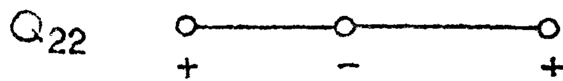




شكل (١١ – ١٥)









شكل (١١ – ١٦)

١١ — ٣ — السويات الإهتزازية لجزيئات المتعددة الذرات :

١١ — ٣ — ١ — الكمون التوافقي :

رأينا سابقاً إذا كان الكمون المستخدم توافقي فالطاقة الإهتزازية في الميكانيك الكلاسيكي لجزيئة هي عبارة عن مجموع الطاقات لمجموعة الهزازات التوافقية أحادية أو ثنائية البعد . الشيء ذاته بالنسبة لميكانيك الكم فلمعرفة سويات الطاقة الاهتزازية يكفي معرفة سويات الطاقة للهزازات التوافقية أحادية أو ثنائية أو ثلاثية البعد .

١١ — ٣ — ١ — الهزاز التوافقي أحادي البعد :

تعطى كافة طاقة الهزاز في الميكانيك الكلاسيكي بالعلاقة التالية :

$$E_s = \frac{1}{2} [Q_s'^2 + \lambda_s Q_s^2] \qquad (١١ — ٦٠)$$

وسويات الطاقة الإهتزازية تعطى بالعلاقة التالية :

$$E_{vs} = h \lambda_s^{1/2} (v_s + \frac{1}{2}) \qquad (١١ — ٦١)$$

هذه السويات غير متوالده والتابع الخاص المرفقة بهذه القيمة الخاصة هو $\psi_{vs}(Q_s)$ مع ملاحظة انه في حالة جزئية ثنائية الذرة هناك اهتزاز طبيعي واحد فقط وبالتالي يمكن اهمال القرين s أي ان :

$$E_v = h \lambda^{1/2} (v + \frac{1}{2}) = h\nu (v + \frac{1}{2}) \qquad (١١ — ٦٢)$$

ν تردد الهزاز الكلاسيكي والمساوي إلى :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \lambda^{1/2}$$

و λ تعطى بالعلاقة :

$$\lambda = \frac{f}{\mu}$$ حيث μ الكتلة المختزلة .

تسمح العلاقة السابقة بكتابة تابع الكمون لجزيئة ثنائية الذرة بالشكل :

$$V = \frac{1}{2} f (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} \lambda \, (\mu^{1/2} (r - r_e)]^2$$

يكتب الإحداثي الطبيعي لجزيء ثنائي الذرة بالشكل :

$$Q = \mu^{1/2} (r - r_e)$$

١١ – ٣ – ١ – الهزاز التوافقي ثنائي الأبعاد :

تعطى طاقة هذا الهزاز بالعلاقة :

$$E_s = \frac{1}{2} [\, Q'^2_{s1} + Q'^2_{s2} + \lambda \, (Q^2_{s1} + Q^2_{s2}) \,]$$

وهي مجموع طاقتي هزازتين توافقين إذاً سويات الطاقة تعطى بـ :

$$E = h \, \lambda^{1/2} s \, (v_{s1} + \frac{1}{2} + v_{s2} + \frac{1}{2}) \qquad (١٦ - ٦٣)$$

ونرى بأن السويات لاتعتمد بصورة منفصله على العددين الكوانتين v_{s2} v_{s1} بل تعتمد على مجموعهما :

$$v_s = v_{s1} + v_{s2} \qquad (١١ - ٦٤)$$

يمكننا إذاً كتابة العلاقة (١١ – ٦٣) تحت الشكل التالي :

$$E_{vs} = h \, \lambda_s^{1/2} \, (v_s + \frac{1}{2}) \qquad (١١ - ٦٥)$$

حيث $v_s = 0 , 1 , 2 , \ldots .$

الحالات الخاصة تعتمد بنفس الوقت على قيم v_{s2} , v_{s1} إذاً :

$$\psi_{vs1, vs2} = \psi_{vs1} (Q_s) \, \psi_{vs2} (Q_{s2})$$

إذاً من أجل كل قيمة لـ v_s هناك عدد كبير من الحالات الخاصة وهناك طرق منفصله للحصول على v_s بدأً من v_{s2} , v_{s1}

$v_{s1} = 0$	1	2	....	v_s
$v_{s2} = v_s$	v_{s-1}	v_{s-2}	.....	0

إذاً هناك $v_s + 1$ حالة خاصة نقول بأن درجة التوالد للسوية E_{vs} هو :

$$g_s(v_s) = v_s + 1 \qquad (١١ - ٦٦)$$

وهكذا يكون لدينا :

$$g_s(0) = 1$$

$$g_s(1) = 2 = d_s$$

$$g_s(2) = 3$$

نلاحظ أن السوية الأساسية غير متوالده والسوية المحرضة الأولى لها نفس درجة توالد طاقة الإهتزاز الطبيعي (اهتزاز مضاعف التوالد للهزاز ثنائي البعد) .

الحل بالاحداثيات القطبية :

بحل معادلة شرودينغر للهزاز التوافقي ثنائي البعد بإستخدام الاحداثيات القطعيه r_s و X_s .

$$Q_{s1} = r_s \cos X_s$$

$$Q_{s2} = r_2 \sin X_s$$

نجد نفس العلاقة (١١ — ٦٥) لكن الحالات الخاصة فهي :

$$\psi_{v_s l_s}(r_s, X_s) = F_{v_s | l_s}(r_s)\ e^{i\, l_s X_s}$$

حيث F تابع للإحداثيات r_s والعدد الكمي l_s يأخذ القيم التالية :

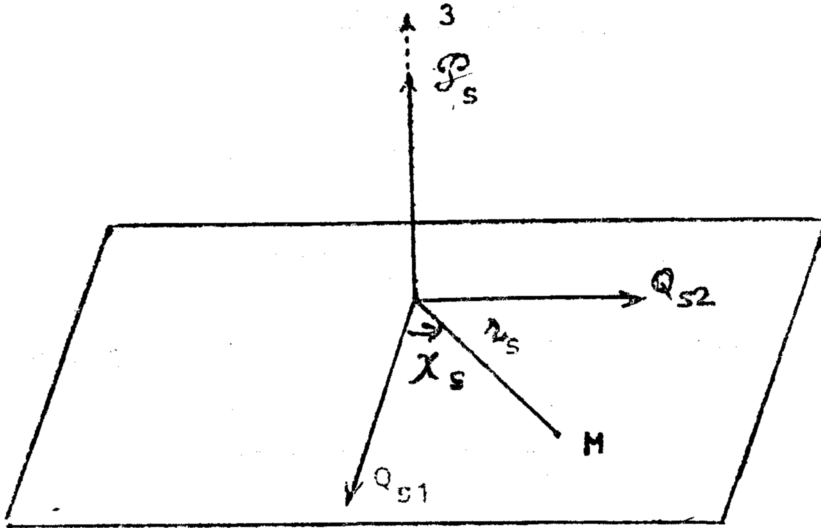
$$l_s = v_s \quad , \quad v_s - 2 \quad , \quad v_s - 4 \quad \ldots \quad -(v_s - 2)\, v_s$$

لكن :

$$|l_s| = v_s\,,\ v_{s-2} \qquad 0 \text{ او } 1$$

أما المعنى الفيزيائي لـ l_s فهو : ليكن لدينا فضاء معرف بـ Q_{s1} و Q_{s2} شكل (١١ — ١٧) في كل نقطة M من المستوي P يرفق بها هزاز s وكل حالة اهتزاز للهزاز تطابق حركة لـ M في المستوي P . العزم الزاوي (العزم الحركي) P_s الذي يميز هذه الحركة هو شعاع له نفس المحور z المتعامد مع Q_{s1} , Q_{s2} ويعطى الحساب بأن :

$$P_s = h\, l_s$$



شكل (١١ — ١٧)

١١ — ٣ — ٢ — الهزاز التوافقي ثلاثي البعد :

تعطى طاقة الهزاز بالعلاقة :

$$E_s = \frac{1}{2}\left[Q'^2_{s1} + Q'^2_{s} + Q'^2_{3s} + \lambda_s (Q^2_{s1} + Q^2_{s2} + Q^2_{s3})\right]$$

أي هي مجموعة طاقات ثلاثة هزازات توافقية احادية البعد وعليه فسويات الطاقة هي :

$$E = h\, \lambda_s^{1/2} \left(v_{s1} + \frac{1}{2} + v_{s2} + \frac{1}{2} + v_{s3} + \frac{1}{2} \right)$$

والسويات تعتمد فقط على المجموع :

$$v_s = v_{s1} + v_{s2} + v_{s3}$$

يمكن إذاً كتابة العلاقة السابقة بالشكل :

$$E_{vs} = h\, \lambda^{1/2} (v + {}^3/_2)$$

والحالات الخاصة المرافقة هي :

$$\psi_{vs1, vs2, vs3} (Q_{s1}\, , Q_{s2}\, , Q_{s3}) = \psi_{vs1} (Q_{s1})\, \psi_{vs2} (Q_{s2})\, \psi_{vs3} (Q_{s})$$

وعليه فدرجة التوالد هي :

$$g_s(v_s) = \frac{(v_s + 1)(v_s + 2)}{2}$$

مثال :

	v_{s1}	v_{s2}	v_{s3}	
$v_s = 0$	0	0	0	$g_s(0) = 1$
	1	0	0	
$v_s = 1$	0	1	0	$g_s(1) = 3 = d_s$
	0	0	1	
	2	0	0	
	0	2	0	
$v_s = 2$	0	0	2	$g_s(2) = 6$
	1	1	0	
	1	0	1	
	0	1	1	

١١ ـ ٣ ـ ٣ ـ الحدود الطيفية الاهتزازية :

ينتج مما سبق نرى بأن الطاقة الاهتزازية تعطى بالشكل :

$$E_v = \sum_s h\ \lambda_s^{1/2}\left(v_s + \frac{d_s}{2}\right)$$

حيث $d_s = 1, 2, 3$ هي درجة التوالد للاهتزاز s والحد الطيفي الإهتزازي يعطى إذاً بالعلاقة :

$$G = \frac{Ev}{hc} = \sum_s \omega_s\left(v_s + \frac{d_s}{2}\right)$$

مع :

$$\omega_s = \frac{\lambda_s^{1/2}}{2\pi c} \qquad \lambda_s = (2\pi c\,\omega_s)^2$$

٢ — كمون لاتوافقي :

لننشر بسلسلة بالنسبة للاحداثيات الطبيعية فالكمون يكتب تحت الشكل التالي

$$V = \tfrac{1}{2} \sum_{s\sigma} \lambda_s Q^2_{s\sigma} + \sum_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''} K_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'} Q_{s''\sigma''}$$

$$+ \sum_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma''} K_{s\sigma s'\sigma' s''\sigma'' s'''\sigma'''} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'} Q_{s''\sigma''} Q_{s'''} Q_{\sigma'''} + \ldots$$

(٦٧ — ١١)

حيث الحد الأول من علاقة الكمون موافق لكمون الهزاز التوافقي وكل حد هو صغير بالنسبة للحد الذي يسبقه وسويات الطاقة يمكن حسابها بطريقة الإضطراب حيث نجد النتيجة التالية :

$$Ev/hc = G = \sum_{s} \omega_s \left(v_s + \frac{d_s}{2}\right) + \sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} X_{ss'} \left(v_s + \frac{d_s}{2}\right)\left(v_s + \frac{d_s}{2}\right)$$

(مضاعف التوالد)

$$+ \sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} g^{v}_{ss'}\, l_s\, l_s'$$

(٦٨ — ١١)

الحد الأول للعنصر الثالث مطابق لفقرة الهزاز التوافقي ، والجمع في الحد الأخير لايتدخل إلا فقط في حالة الاهتزازات المضاعفة التوالد .

ملاحظـــات :

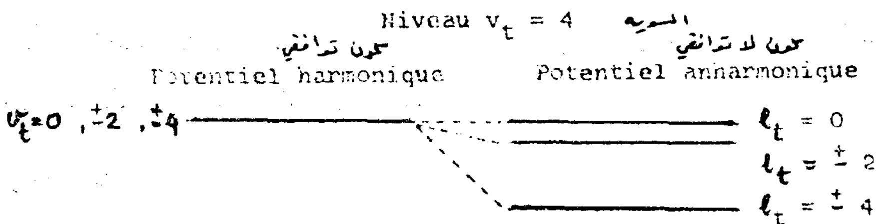
a — العلاقة السابقة صالحة لأجل الجزيئات ذات الإهتزازات المتوالده والمضاعفة

التوالد معاً . (جزيئات ذات تناظر محوري وجزيئات خطية) . وهي صالحة أيضاًللجزيئات التي لاتملك إلا اهتزازات غير متوالده (جزيئات من نوع مخروط غير متناظر Tougie asymtrique) وفي هذه الحالة الحد الأخير من العلاقة معدوم والعلاقة (١١ — ٦٨) غير صالحه لجزيئات ذات اهتزازات ثلاثية التوالد (جزيئات من نوع مخروط متناظر toupie symetrie) في هذه الحالة الحد الأخير في العلاقة (١١ — ٦٨) يأخذ شكل أكثر تعقيداً .

b — إذا أخذنا فقط الحد الأول من العلاقة (١١ — ٦٧) (كمون توافقي) فالقسم الثالث من المعادلة (١١ — ٦٨) يختزل إلى حده الأول خطي بالنسبة لـ $v_s+(d_s/2)$ وهذه المعادلة يجب اعتبارها كنشر محدود مطابق للحالة التي نوقف فيها العلاقة (١١ — ٦٧) لكمون عند الحد التربيعي . سنحصل على التقريب التالي بإبقاء في المعادلة (١١ — ٦٧) الحدود ذات الرتبة الخامسة والسادسة بالنسبة $Q_{s\sigma}$ والحد الطيفي سيحوي بالإضافة للحدود الخطية والتربيعية في العلاقة (١١ — ٦٨) حدود من المرتبة الثالثة بالنسبة للأعداد الكمية مثال :

$$y_{ss's''}\left(v_s+\frac{d_s}{2}\right)\left(v_s'+\frac{d_s'}{2}\right)\left(v_s''+\frac{d_s''}{2}\right)$$

c — وجدنا سابقاً في تقريب الكمون التـــوافقي بأن سوية حيث الاهتزاز متوالد (واحدة فقط) محرضة بـ v_t لها مرتبة توالد $g(v_t)$ مساوية إلى v_t+1 بصور أخرى هناك v_t+1 حالة خاصة مميزه بقيم مختلفة لـ l_t ومطابقة لنفس الطاقة (الحـــد الطيفي يتعلق فقط بـ v_t) . والعلاقـــة (١١ — ٦٨) تبين بان لا توافقية الكمون ترفع جزئياً من التوالد لـ ويات الطاقة المرافقة للهزازات المتوالده شكل (١١ — ١٨) .



شكل (١١ — ١٨)

أمثـــلة :

a — جزيئات ثلاثية الذرة غير خطية متناظره (NO_2 , SO_2 , H_2S , H_2O ....) أو غير متناظره ($NOCl$ .....) :

لهذه الجزيئات ثلاثة اهتزازات طبيعية غير متوالده والمعادلة (١١ — ٦٨) تأخذ شكل :

$$G (v_1 \ v_2 \ v_3) = \omega_1 (v_1 + ½) + \omega_2 (v_2 + ½) + \omega_3 (v_3 + ½)$$
$$+ X_{11} (v_1 + ½)^2 + X_{22} (v_2 + ½)^2 + X_{33} (v_3 + ½)^2$$
$$+ X_{23} (v_2 + ½) (v_3 + ½) + X_{13} (v_1 + ½) (v_3 + ½)$$
$$+ X_{12} (v_1 + ½) (v_2 + ½) \qquad (١١ - ٦٩)$$

b — جزيئات ثلاثية الذرة خطية متناظره (CO_2 , CS_2 ....) أو غير مناظره (OSC و NO2 , HCN ....) :

لهذه الجزيئات اهتزازتان طبيعيتان غير متوالداتان (s = 1,3) واهتزازه طبيعية مضاعفة التوالد (s = 2) والمعادلة (١١ — ٦٨) تأخذ الشكل :

$$G (v_1 \ v_2 \ v_3) = \omega_1 (v_1 + ½) + \omega_2 (v_2 + 1) + \omega_3 (v_3 + ½)$$
$$+ X_{11} (v_1 + ½)^2 + X_{22} (v_2 + 1)^2 + X_{33} (v_3 + ½)^2$$
$$+ X_{23} (v_2 + 1) (v_3 + ½) + X_{13} (v_1 + ½) (v_3 + ½)$$
$$+ X_{12} (v_1 + ½) (v_2 + 1) + g^v_{22} \, l_2^2 \, ... \qquad (١١ - ٧٠)$$

رموز السويات :

سيرمز للسويات الإهتزازية برمز مشكل حسب متتالية الأعداد الكمية v_s (هذه القيم تعمل بها عندما تكون s مضاعفة التوالد) ومن مركبة مساوية إلى القيمة المطلقة l_s . سيرمز للسويات الاهتزازية للجــزيئات XY_2 أو XYZ الغــير خطية بـ (v_1 , v_2 , v_3) والسويات الاهتزازية للجزيئات XY_2 أو XYZ الخطية بـ (v_1 , v_2 , v_3) .

أمثلـــة :

	جزيئات ثلاثية الذرة خطية	جزيئات ثلاثية الذرة غير خطية
Σ	$0\ \ 0^{0}\ \ 0$	$(0\ \ 0\ \ 0)$
Σ	$1\ \ 0^{0}\ \ 0$	$(1\ \ 0\ \ 0)$
π	$0\ \ 1^{1}\ \ 0$	$(0\ \ 1\ \ 0)$
Σ	$0\ \ 0^{0}\ \ 1$	$(2\ \ 0\ \ 0)$
Σ	$2\ \ 0^{0}\ \ 0$	$(0\ \ 2\ \ 0)$
Δ	$\left\{ \begin{matrix} (0\ \ 2^{2}\ \ 0) \\ (0\ \ 2^{0}\ \ 0) \end{matrix} \right\}$	$(0\ \ 0\ \ 2)$
Σ	$(0\ \ 0^{0}\ \ 2)$	$(1\ \ 1\ \ 0)$
π	$(1\ \ 1^{1}\ \ 0)$	

في حالة الجزيئات ثلاثية الذرات الخطية يجب الأخذ بعين الاعتبار للشرط (18) وعليه فسويات الطاقة سيرمز لها على التوالي بالأحرف وذلك حسب قيم $|l_2|$:

	Σ	π	Δ	Φ	Γ ......
$\lvert l_2 \rvert$	0	1	2	3	4 ......

الحد الطيفي G_o :

سيكون من السهل حساب الحد الطيفي بالنسبة لأخفض سوية اهتزازية :

$$G\,(v_1\ v_2 \ldots l_t \ldots) - G\,(0\ 0 \ldots 0 \ldots) = G_o\,(v_1\ v_2 \ldots l_t \ldots) \qquad (\text{٧١} - \text{١١})$$

حيث G_o سيأخذ الشكل التالي :

$$G_o(v_1 v_2 \ldots l_t \ldots\ldots) = \sum_{s} \omega^{o}_{s}\, v_s + \sum_{\substack{ss' \\ s \leqslant s'}} X_{ss'}\, v_s\, v_{s'} + \sum_{\substack{ss' \\ s \leqslant s'}} g^{v}_{ss'}\, l_s\, l_{s'} \ \ldots\ldots \qquad (\text{٧٢} - \text{١١})$$

والمسألة هي معرفة قيم الحدود الطيفية انطلاقاً من طيف وحساب ثوابت الاهتزاز ω , x , g ولعمل هذا يكون أسهل نشر الحد الطيفي بالنسبة لـ v_2 وليس بالنسبة لـ $[v_s + (d_s/2)]$.

مثـــال (١) :

جزئيات ثلاثية الذرة غير خطية :

يعطى الحد الطيفي $G(v_1\ v_2\ v_3)$ بالعلاقة (١١ — ٦٩) :

$$G(0\,0\,0) = \tfrac{1}{2}\omega_1 + \tfrac{1}{2}\omega_2 + \tfrac{1}{2}\omega_3 + \tfrac{1}{4}X_{11} + \tfrac{1}{4}X_{22} + \tfrac{1}{4}X_{33} + \tfrac{1}{4}X_{12} + \tfrac{1}{4}X_{13} + \tfrac{1}{4}X_{23} \qquad (١١ - ٧٣)$$

$$G_0(v_1\ v_2\ v_3) = \omega_1^\circ v_1 + \omega_2^\circ v_2 + \omega_3^\circ v_3 + X_{11}v_1^2 + X_{22}v_2^2 + X_{33}v_3^2 + X_{12}v_1v_2 + X_{13}v_1v_3 + X_{23}v_2v_3 \qquad (١١ - ٧٤)$$

مع :

$$\omega_1^\circ = \omega_1 + X_{11} + \tfrac{1}{2}X_{12} + \tfrac{1}{2}X_{13}$$

$$\omega_2^\circ = \omega_2 + X_{22} + \tfrac{1}{2}X_{12} + \tfrac{1}{2}X_{23}$$

$$\omega_3^\circ = \omega_3 + X_{33} + \tfrac{1}{2}X_{13} + \tfrac{1}{2}X_{23}$$

نحصل على العلاقات السابقة بمطابقة المعادلة (١١ — ٧١) مع العلاقات (١١ — ٦٩) و (١١ — ٧٣) و (١١ — ٧٤) .

مثـــال ٢ :

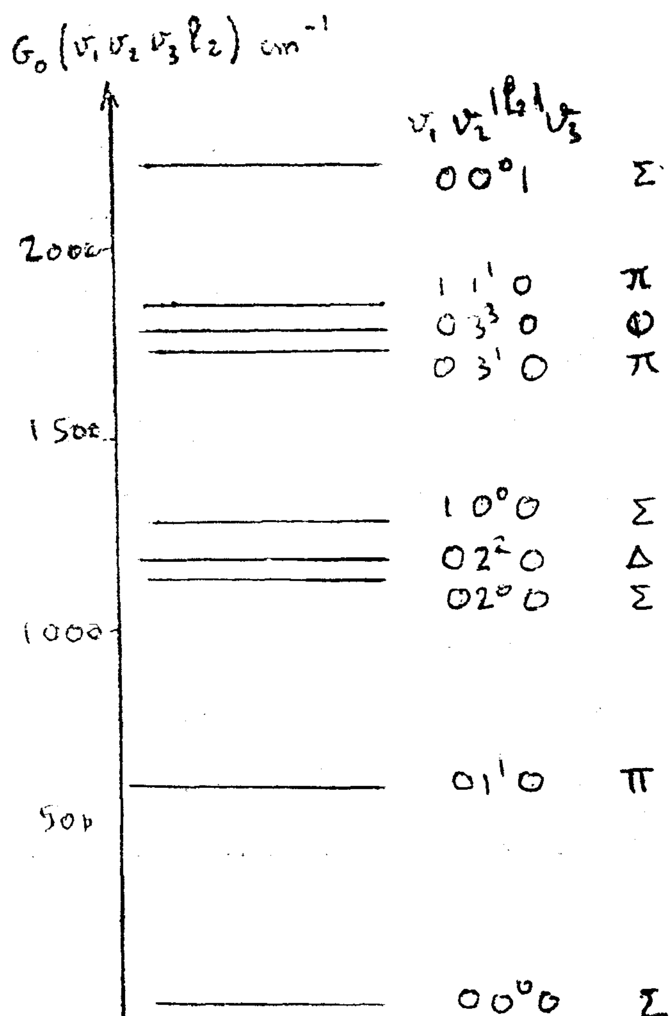
جزيئات ثلاثية الذرة خطية :

يعطى الحد الطيفي $G(v_1, v_2, v_3\, l_2)$ بالعلاقة (١١ — ٧٠) وبحساب مشابه للفقرة السابقة نجد :

$$G_0(v_1\ v_2^{\,l_2}\ v_3) = \omega_1^\circ v_1 + \omega_2^\circ v_2 + \omega_3^\circ v_3 + X_{11}v_1^2$$

$$+ X_{22} v_2^2 + X_{33} v_3^2 + X_{12} v_1 v_2 + X_{13} v_1 v_3$$

$$+ X_{23} v_2 v_3 + g^v_{22} l_2^2 \qquad (٧٥ - ١١)$$



شكل (١١ – ١٩)

مع :

$$\omega_1^{\circ} = \omega_1 + X_{11} + X_{12} + \tfrac{1}{2} X_{13}$$

$$\omega_2^{\circ} = \omega_2 + 2 X_{22} + \tfrac{1}{2} X_{12} + \tfrac{1}{2} X_{23}$$

$$\omega_3^\circ = \omega_3 + X_{33} + \tfrac{1}{2} X_{13} + X_{23}$$

مرتبة قيم ثوابت الإهتزاز للجزيء (N_2O) جزيء خطي :

$$\omega_1 = 1299.8 \qquad X_{11} = -3.2 \qquad X_{12} = 4.7$$

$$\omega_2 = 595.5 \qquad X_{22} = -2.3 \qquad X_{23} = -12.4$$

$$\omega_3 = 227.5 \qquad X_{33} = -13.7 \qquad X_{13} = -26.1 \qquad (١١ - ٧٦)$$

$$g^v_{22} = 3.0$$

(الواحدة cm^{-1}) .

والشكل (١١ – ١٩) يعطي مخططات سويات الطاقة لأخفض طاقة اهتزازية للجزيء N_2O :



الفصل الثاني عشر

السويات الدورانية للجزيئات

I — الدائر القاسي Le Rotateur Rigide :

سندرس في الجزء الأول من هذا الفصل دوران جزيء سيفترض أنه قاسي . أي أن تشكيلة الأنوية مطابق في كل لحظــه لتشكيلة التوازن والفائدة مــن هذه الدراسة أنها :

– تشكل تقريب كاف وجيــد لأخذ بعين الإعتبار للميزات الرئيسة لطيوف الدوران .

– تخدم النتائج الحاصلة كنقطة انطلاق لدراسة أدق حيث يتم الحصول على سويات الطاقة لدائر غير قاسي بطريقة الاضطراب بالنسبة لدائر قاسي .

١٢ — ١ — عزوم العطالة — تصنيف الدوارات :

عزوم وجداءات العطالة :

لنرمز بـ m_i لكتلة النواة i وبـ $x_i\ y_i\ z_i$ لاحداثيات m_i بالنسبة لمجموعة مرجعه مرتبطة بتشكيلة التوازن يمكن تعريف ثلاثة عزوم عطالة :

$$I_{xx} = \sum_i m_i\,(y_i^2 + z_i^2)$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) \qquad (١ - ١٢)$$

$$I_{zz} = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

وكذلك ثلاثة جداءات العطالة :

$$I_{xy} = \sum_i m_i x_i y_i$$

$$I_{yz} = \sum_i m_i y_i z_i \qquad (٢ - ١٢)$$

$$I_{xz} = \sum_i m_i x_i z_i$$

وتأخذ القيم السابقة في وضع التوازن العلاقات التالية :

$$I^e_{xx} = \sum_i m_i (y_i^{o2} + z_i^{o2}) \quad , \quad I^e_{xy} = \sum_i m_i x_i^o y_i^o$$

$$I^e_{yy} = \sum_i m_i (x_i^{o2} + z_i^{o2}) \quad , \quad I^e_{yz} = \sum_i m_i y_i^o z_i^o \qquad (٣ - ١٢)$$

$$I^e_{zz} = \sum_i m_i (x_i^{o2} + y_i^{o2}) \quad , \quad I_{xz} = \sum_i m_i x_i^o z_i^o$$

حيث $x_i^o\, y_i^o\, z_i^o$ احداثيات وضع التوازن للنواة i .

١٢ — ١ — ١ — عزوم العطالة الرئيسية :

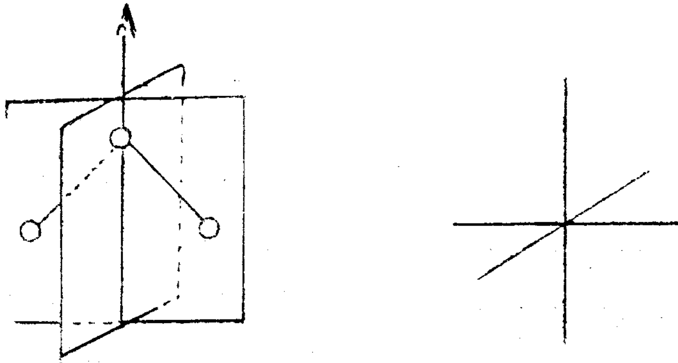
لنتذكر أنه إذا اعتبرنا عزم عطالة لمجموعة بالنسبة لمحور متغير مار من مركز

الجاذبية . فيوجد في الحالة العامة ثلاثة اتجاهات متعامده فيما بينها تكون فيها عزوم العطالة ذات قيمة دنيا أو عظمى . تدعى هذه الاتجاهات بالاتجاهات الرئيسية وعزوم العطالة الموافقة لها بالعزوم الحركية الرئيسة وتكون الجداءات معدومه أي المحاور الرئيسة تتطابق مع محاور التناظر وهي متعامده مع مستويات التناظر .

١٢ ـ ١ ـ ٢ ـ أمثلة :

a) جزيئات XY_2 غير خطية (مثال H_2O) :

تشكيلة التوازن لهذه الجزيئة هي مثلث isocele حيث عناصر التناظر (محور من المرتبة الثانية، مستويات يحتويان المحور ومتعامدان فيما بينهما) ممثلة على الجزء الأيسر من الشكل (١٢ ـ ١) . الإتجاهات الرئيسية لعزوم العطالة ممثلة على الطرف اليميني في الشكل (١٢ ـ ١)



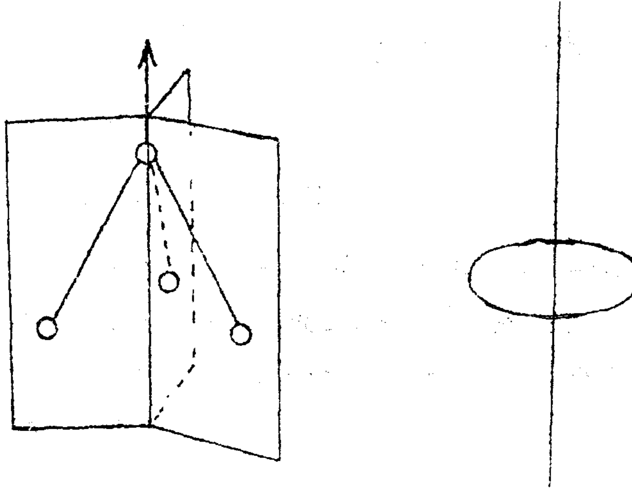
شكل (١٢ ـ ١)

b) ـ جزيئات XY_3 هرمية مثال (NH_3) :

تشكيلة التوازن لهذه الجزيئة عبارة عن هرم قاعدته مثلث متساوي الأضلاع وعناصر تناظرة (محور من المرتبة الثالثة ، ثلاثة مستويات تحوي محور التناظر بينها زاوية 120°) ممثلة على القسم الأيمن من الشكل (١٢ ـ ٢) .

الاتجاهات الرئيسة مخططه على القسم اليساري من الشكل (١٢ ـ ٢) وحسب القاعده اعلاه هناك على الأقل ثلاثة اتجاهات رئيسة في مستوي متعامد مع المحور .

نبين أنه ضمن هذه الاتجاهات كل اتجاه موضوع في هذا المستوي هو اتجاه رئيسي لعزم العطالة .



شكل (١٢ — ٢)

c) — جزيئات XY_4 رباعية الذرة (مثال CH_4) :

تشغل الأنوية الأربعة Y في وضع التوازن رؤوس هرم رباعي نظامي حيث تشغل الذرة X المركز ، وعليه فإن تشكيلة التوازن لها عناصر تناظر هي أربع محاور من المرتبة الثالثة موجهة حسب الرابطة XY شكل (١٢ — ٣)

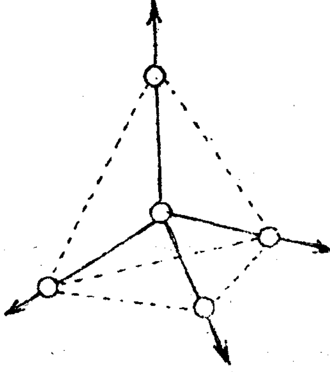
ونبين بأنه حسب هذه الإتجاهات كل اتجاه في الفضاء هو اتجاه رئيسي لعزم العطالة .

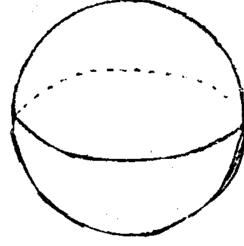
١٢ — ١ — ٣ — تصنيف الدائرين (مجموع دائر) :

a) — دائر غير متناظر (Toupie asymetriqu) (مخروط غير متناظر) :

حيث عزوم العطالة الرئيسة غير متساوية أي :

$$I^e_{xx} \neq I^e_{yy} \neq I^e_{zz} \qquad (١٢ - ٢٤)$$





شكل (١٢ — ٣)

b) — دائر متناظر (Toupic symetriqu) يدعى أيضاً جزيء بتناظر محوري :

عزما العطالة الرئيسيان متساويان (سنختار محور رئيسي للعزم الحركي مثل المحور z) .

$$I^e_{xx} = I^e_{yy} \neq I^e_{zz} \qquad (١٢ - ٥)$$

القطع الناقص لعزم العطالة هو متطور ويوجد عدد لانهائي من المحاور الرئيسية في المستوي XY equatorial يقال عن الدائر المتناظر بأنه مسطح أو مطاول حسب القطع الناقص لعزم العطالة هو قطع ناقص متطور مسطح $(I^e_{xx} = I^e_{yy} < I^e_{zz})$ أو مطاول $(I^e_{xx} = I^e_{yy} > I^e_{zz})$.

c) — جزيء خطي : دائر خطي :

العلاقة (5) محققه لكن عزم العطالة حسب oz معدوم :

$$I^e_{xx} = I^e_{yy} \qquad I^e_{zz} = 0 \qquad (١٢ - ٦)$$

وعليه فإن القطع الناقص للعزم الحركي اسطوانة ذات تطور .

d) — دائر كروي Toupie pherique :

عزوم العطالة الرئيسية متساوية :

$$I^e_{xx} = I^e_{yy} = I^e_{zz} \qquad (٧ - ١٢)$$

ومجسم عزم العطالة هو كرة وكل محور يمر من المركز هو محور رئيسي .

١٢ - ٢ - طاقة الدائر القاسي في الميكانيك الكلاسيكي :

نقترح دراسة حركة الدائر القاسي المؤلف من جزيئة غير قابلة للتشويه حيث إن تشكيلة الأنوية موافقة لتشكيلة التوازن . المحــاور xyz هي محاور رئيسة لعزم العطالة لتشكيلة التوازن وهي غير مرتبطة بالدائر وتدور معه . سنعرف مجموعة مرجعة XYZ لها نفس مبدأ xyz ولنعتبر أن السرعــة الزاوية للدائر بالنسبة للثلاثية XYZ هي $\omega_x , \omega_y , \omega_z$ مأخوذة على المحاور المتحركة المرتبطة بالجزيء وبغياب الحقل الخارجي فإن الطاقة الكامنه معدومة لدائر صلب والطاقة عندئذ :

$$T_R = \tfrac{1}{2} I^e_{xx} \omega^2_x + \tfrac{1}{2} I^e_{yy} \omega^2_y + \tfrac{1}{2} I^e_{zz} \omega^2_z \qquad (٨ - ١٢)$$

١٢ - ٢ - ١ - العزم الزاوي :

يعطى العزم الزاوية بالعلاقة :

$$P = \sum m_i r_i \wedge v_i \qquad (٩ - ١٢)$$

حيث r_i و v_i شعاع الموضع والسرعة للجزيء i بالنسبة لثلاثية XYZ ومركبات العزم الزاوي هي :

$$P_x = \frac{\partial T}{\partial \omega_x} \qquad P_y = \frac{\partial T}{\partial \omega_y} \qquad P_z = \frac{\partial T}{\partial \omega_z}$$

باستخدام العلاقة (١٢ - ٨) نجد أن :

$$P_x = I^e_{xx}\omega_x \qquad P_y = I^e_{yy}\omega_y \qquad P_z = I^e_{zz}\omega_z$$

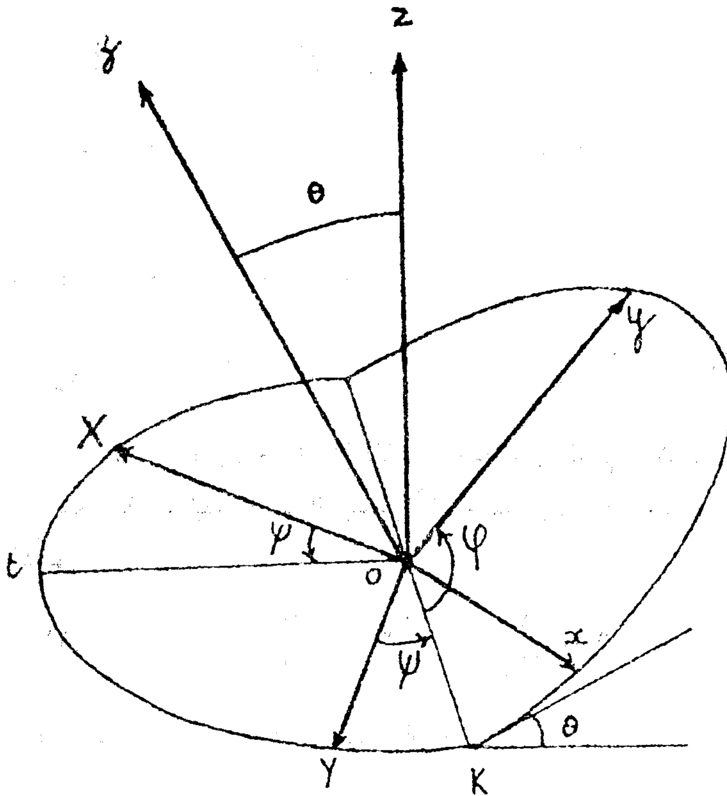
إذاً الطاقة الدورانية :

$$T_R = \frac{P^2_x}{2I^e_{xx}} + \frac{P^2_y}{2I^e_{yy}} + \frac{P^2_z}{2\, I^e_{zz}} \qquad (١٠ - ١٢)$$

١٢ – ٢ – ٢ – زوايا أولر :

لتحديد موضع الجزيء الذي أعتبر في لحظة ما كدائر قاسي يعود لتحديد وضع الثلاثية المتحركة xyz (المرتبطة بالجزيء) بالنسبة للثلاثية XYZ . سنستخدم زوايا أولر φ ψ θ شكل (١٢ – ٤) حيث θ الزاوية بين oz و oZ وهي أيضاً الزاوية بين المستويين xoy و XOY (من الصفر إلى π) .

ليكن ot هـو مسقط oz على XOY لنرمز بـ OK لنصف المحور الناتج عن تقاطع المستويين xoy و XOY والموجه بشكل تكون فيه الزاوية (ot ,OK) مساوية إلى $+\pi/2$.



شكل (١٢ – ٤)

– في المستوي XOY نرمز بـ ψ للزاوية OY , OK وهي مساوية للزاوية (OX ,Ot) والمعرفة 2Kπ .

في المستوي xoy نرمز بـ φ للزاوية (OK ,oy) ايضاً المعرفة $2K\pi$ إذاً انطلاقاً من الثلاثية OXYZ يمكن الحصول على الثلاثية oxyz وذلك :

– بدوران بزاوية ψ حول oZ (OY يصبح من OK) .

– بدوران بزاوية θ حول oK (oZ يصبح في oz)

– دوران بزاوية φ حول oz (oK تصبح في oy) .

١٢ – ٣ – طاقة الدائرون القاسيون في ميكانيك الكم :

١٢ – ٣ – ١ – هاملتون دائر قاسي :

تكتب طاقة الدائر تحت الشكل الهاملتوني

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} g^{\lambda\mu} P_\lambda P_\mu \qquad \lambda,\mu = , \theta , \psi , \varphi \qquad (١١ - ١٢)$$

حيث $g^{\lambda\mu}$ تابع للإحداثيات θ , ψ , φ :

$$P_\theta = -i h \frac{\partial}{\partial\theta} \qquad P_\psi = -i h \frac{\partial}{\partial\psi} \qquad P_\varphi = -i h \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

إذا أخذنا المؤثرات $P_x P_y P_z$ المرافقة في ميكانيك الكم لمركبات العزم الزاوي على المحاور المتحركة المرتبطة بالجزيئة يمكن أن نبرهن بأن الهاملتونيان للدائر القاسي يكتب بالشكل :

$$H = \frac{P^2_x}{2I^e_{xx}} + \frac{P^2_y}{2I^e_{yy}} + \frac{P^2_z}{2I^e_{zz}} \qquad (١٢ - ١٢)$$

القيم الخاصة والحالات لمركبات العزم الزاوي :

١ – المؤثر P_z :

مسقط العزم الزاوي على المحور oZ ثابت في الفضاء . تكتب معادلة القيم الخاصة للمؤثر P_z بالشكل :

$$P_z \psi = [P_z] \psi \qquad (١٢ - ١٣)$$

والحساب يعطى (راجع ميكانيك الكم) :

$$[P_z] = h M \qquad M = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots.$$

هذه القيم الخاصة غير متوالده والتوابع الخاصة تعتمد فقط على العدد الكمي M :

$$\psi_M = \psi_o \, e^{iM\psi}$$

حيث ψ زاوية أولر الثانية ، ψ_o تابع مستقل عن ψ .

٢ — المؤثر P_z :

لنعتبر الآن مسقط العزم الزاوي على المحور z المرتبط بالجزىء وبالتالي تكون :

$$P_z \psi = [P_z] \psi$$

$$[P_z] = h K \qquad K = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$$

$$\psi_K = \psi_o' \, e^{ik\varphi}$$

حيث φ زاوية أولر الثالثة ψ_o' تابع مستقل عن φ .

٣ — المؤثر P^2 :

$$P^2 = P^2_X + P^2_Y + P^2_Z = P^2_x + P^2_y + P^2_z$$

ومعادلة القيم الخاصة تكتب :

$$P^2 \psi = [P^2] \psi$$

حيث :

$$J = 0, 1, 2, \ldots \quad , \quad [P^2] = h^2 J (J + 1) \qquad (١٢ - ١٤)$$

القيم الخاصة هذه متوالده والتوابع الخاصة الموافقة تكتب :

$$\psi_{JKM} = N_{JKM} \; \mathbf{H}_{JKM} (\theta) \, e^{ik\varphi} \, e^{ik\psi} \qquad (١٢ - ١٥)$$

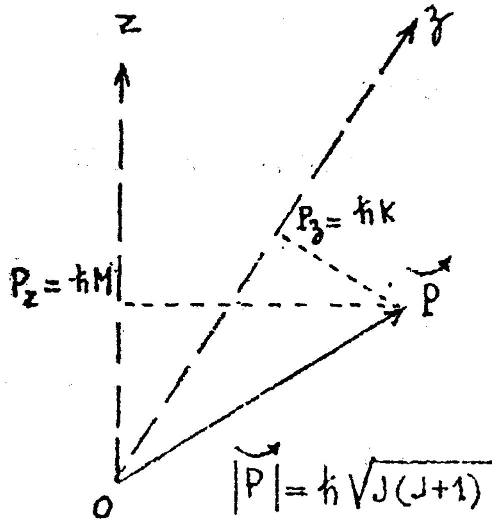
$(|K| \leqslant J)$ أي $K = 0 , \pm 1 , \pm 2 \ldots \pm J$

$(|M| \leqslant J)$ أي $M = 0 , \pm 1 , \pm 2 , \ldots \pm J$ (١٢ — ١٦)

حيث التابع **H** تابع لـ 0 ذو صيغة معقدة و N_{JKM} ثابت التنظيم .

١٢ — ٣ — ٢ — الأعداد الكمية الدورانية :

ندعو بالأعداد الكمية الدورانية الأعداد J , K , M بحيث تكون طويلة شعاع العزم الزاوي ، ومسقط العزم الزاوي على محور مرتبط بالجزيء ومسقط العزم الزاوي على محور ثابت في الفضاء مساوي على التوالي $h\sqrt{J(J+1)}$, hK , hM شكل (١٢ — ٥) والشرطان $-J \leqslant K \leqslant J$ و $-J \leqslant M \leqslant J$ — هي مقاربة للشروط الكلاسيكية $-|P| \leqslant P_z \leqslant |P|$ و $-|P| \leqslant P_z \leqslant |P|$ — مع ملاحظة أنه عندما $M=J , K=J$ فإن **P** غير موجهة حسب Oz أو QZ .



شكل (١٢ — ٥)

١٢ — ٣ — ٣ — سويات الطاقة لدائر متناظر :

من أجل دائر متناظر لدينا :

$$I^e_{xx} = I^e_{yy}$$

يمكن كتابة المعادلة 15 إذا بالشكل :

$$H = \frac{P^2_x + P^2_y}{2 I^e_{xx}} + \frac{P^2_z}{2I^e_{zz}} \qquad (١٢ - ١٧)$$

مع الأخذ بعين الإعتبار للعلاقة 22 نجد :

$$H = \frac{1}{2 I^e_{xx}} (P^2 - P^2_z) + \frac{1}{2 I^e_{zz}} P^2_z \qquad (١٢ - ١٨)$$

نرى بأن H يتبادل مع P^2 و P_z وبالتالي التوابع الخاصة P^2 و P_z هي توابع خاصة لـ H إذاً :

$$H\psi_{JKM} = \left\{ \frac{1}{2 I^e_{xx}} ([P^2] - [P_z^2]) + \frac{1}{2 I^e_{zz}} [P_z^2] \right\} \psi_{JMK}$$

$$H \psi_{JKM} = E_{JK} \psi_{JKM}$$

مع الأخذ بعين الاعتبار للعلاقتين 20 و 24 نجد :

$$E_{JK} = \frac{h^2}{2 I^e_{xx}} [J + (J + 1) - K^2] + \frac{h^2}{2 I^e_{zz}} K^2 \qquad (١٢ - ١٩)$$

بفرض أن :

$$B_e^{zz} = \frac{h}{8\pi^2 c I^e_{zz}} \qquad B_e^{xx} = \frac{h}{8\pi^2 c I^e_{xx}}$$

الحد الطيفي الدوراني يصبح بالشكل :

$$\frac{E_{JK}}{hc} = B_e^{xx} [J (J + 1) - K^2] + B_e^{zz} K^2 \qquad (١٢ - ٢٠)$$

الطاقة تعتمد فقط على J و |K| والحالات الخاصة ψ_{JKM} معرفة بالعلاقة 25 . أما رتبة التوالد للسويات فهي :

$$K \neq 0 \quad \text{إذا كان} \quad 2(2J + 1) \qquad (١٢ - ٢١)$$

$$K = 0 \quad \text{إذا كان} \quad 2J + 1$$

والقيمة $2J+1$ موافقة للقيم الممكنة لـ M علاقة 27 والعامل 2 موافقة الإشارة المضاعفة لـ $\pm|K|$.

١٢ – ٣ – ٤ – سويات الطاقة لدائر كروي :

في الدائر الكروي لدينا :

$$I^e_{xx} = I^e_{yy} = I^e_{zz}$$

أي :

$$B_e^{xx} = B_e^{zz} = B_e$$

يمكن اعتبار الدائر الكروي كحالة خاصة من الدائر المتناظر والعلاقة 35 تعطي الحد الطيفي :

$$\frac{E_J}{hc} = B_e J (J+1) \qquad (١٢ - ٢٢)$$

إذاً الطاقة تعتمد فقط على J ورتبة التوالد للسويات هي $(2J+1)^2$ مع الأخذ بعين الإعتبار للعددين M , K .

١٢ – ٣ – ٥ – سويات الطاقة لدائر خطي :

a) – إن معالجة الدائر الخطي أبسط من الدائر المتناظر حيث لاتوجد الاحداثيات θ,ψ لأن الزاوية φ لاتعرف دوران والحساب يعط الحد الطيفي التالي :

$$\frac{E_J}{hc} = B_e J (J+1) \qquad (١٢ - ٢٣)$$

مع :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I^e}$$

$$I^e = I^e_{xx} + I^e_{yy} \qquad (١٢ - ٢٤)$$

(لنتذكر بأن $(I_{zz} = 0)$) . الحالات الخاصة المرافقة للقيمة الخاصة E_J هي في الشكل :

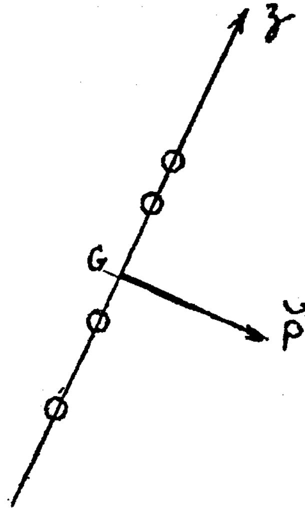
$$\psi_{JM} = N_{JM} \quad \mathbf{H}_{JM}(\theta) \; e^{iM\psi} \qquad (١٢ .— ٢٥)$$

$\mathbf{H}(\theta)$ كثيرات حدود ليجندر و N_{JM} ثابت التنظيم مع $|M| \leqslant J$ وحيث رتبة التوالد هي $(2J + 1)$.

b) — يمكن ايجاد هذه النتيجة بدأً من الدائر المتناظر حيث نصادف الصعوبة عندما :

$$I^{o}_{zz} \rightarrow 0 \quad \text{فإن} \quad B_e^{zz} \rightarrow 0 \qquad (١٢ — ٢٦)$$

إلا أنه من أجل دائر خطي فإن محور الدوران يكون متعامد مع محور الدائرة وبالتالي فإن العزم الزاوي متعامد مـع محور الجزيء شكل (١٢ — ٦) و $P_z = 0$ ومنه نجد : $K = 0$.



شكل (١٢ — ٦)

الحد الثاني من العلاقة (١٢ — ٢٠) يبدو غير معين (0/0) لدائر خطي بالحقيقة فإن هذا الحد معدوم كما تظهر علاقة (١٢ — ٢٢) والعلاقة (١٢ — ١٧) التي تعطي الهاملتيون لدائر متناظر تسمح بإعطاء النتيجة الصحيحة لسويات الطاقة لدائر خطي بشرط :

— حذف الحد من المرتبة 2 من الهاملتيون

— أخـــذ $K = 0$.

أما الحالات الخاصة (١٢ — ٢٥) للدائر الخطي فهي موافقة ψ_{JOH} حالات خاصة (١٢ — ١٥) للدائر المتناظر حيث أخذنا $K = 0$.

١٢ — ٣ — ٦ — سويات الطاقة لدائر غير متناظر :

لانعلم حساب سويات الطاقة لدائر غير متناظر بدقة تامة والسبب :

— من أجل كل الدائرين يتبادل المؤثر H مع P^2 و P_z وهذا ما يسمح بحل مشكلة الدائر المتناظر بدقة بينما في حـــالة الدائر الغير متناظر فإن H لايتبادل مع P_z وبالتالي فالمؤثرات H و P_z غير موصوفان بنفس الحالة الكوانتية .

١٢ — ٤ — مخططات سويات الطاقة الدورانية :

١٢ — ٤ — ١ — الجزيئات الخطية :

وجدنا في حالة تقريب الدائر القاسي بأن سويات الطاقة الدورانية لجزيء خطي تعطى بالعلاقة :

$$\frac{E}{hc} = F(J) = B\,J\,(J + 1) \qquad (٢٧ - ١٢)$$

حيث F (J) الحد الطيفي الدوراني : B ترمز لثابتة العطالة عند التوازن المتعلقة بعزم العطالة عند التوازن المعطاة بالعلاقة :

$$B = B_e = \frac{h}{8\,\pi^2\,c\,I^e} \qquad (٢٨ - ١٢)$$

والشكل (١٢ — ٧) يعطي مخطط سويات الطاقة .

١٢ — ٤ — ٢ — جزيئات ذات تناظر محوري :

وجدنا بأن سويات الطاقة الدورانية E_{JK} لجزيء ذو تناظر محوري وبتقريب الدائر القاسي تعطى بالعلاقة :

5

4

3

2

1

0

J

شكل (١٢ — ٧)

$$\frac{E_{JK}}{hc} = F(J, K) = B_e^{xx} J(J+1) + (B_e^{zz} - B_e^{xx}) K^2 \quad (١٢ — ٢٩)$$

حيث $F(J, K)$ الحد الطيفي الدوراني و B_e^{xx} ، B_e^{zz} ثوابت العطالة عند التوازن :

$$B_e^{xx} = \frac{h}{8 \pi^2 c I^e} \qquad B_e^{zz} = \frac{h}{8 \pi^2 c I^e}$$

حيث ان I^e_{zz} و I^e_{xx} هي على التوالي عزوم العطالة عند التوازن بالنسبة للمحور z للجزيء وبالنسبة للمحور x المتعامد مع z وهنا نميز حالتين :

a — مخروط متناظر مطاول :

$$B_e^{zz} > B_e^{xx}$$

$$I^e_{zz} < I^e_{xx}$$

b — مخروط متناظر مسطح :

$$B_e^{zz} < B_e^{xx}$$

$$I^e_{zz} > I^e_{xx}$$

تعود هذه التسمية لطبيعة مجسم قطع الناقص للعطالة وبجسم قطع الناقص إما ذو تطور مطاول أو مسطح .

والشكلين (١٢ — ٨) و (١٢ — ٩) يعطيان مخططا سويات الطاقة الدورانية لجزيء ذو تناظر محوري : وهما متعلقان في حالة المخروط المطاول والمخروط المسطح توزع سويات الطاقة بأعمده توافق كل واحد لقيمة واحدة لـ K .

ضمن كل عامود سويات الطاقة المتعاقبه توافق القيم المختلفة لـ J $|K| \leq J$ فعندما تزداد $|K|$ من أجل قيمة معطية لـ J تنزاح سويات الطاقة نحو الأعلى (إذا كان $B_e^{zz} - B_e^{xx} > 0$) أو نحو الأسفل (إذا كان $B_e^{zz} - B_e^{xx} < 0$) وهذا الانزياح متناسب مع K^2 .

١٢ — ٥ — تأثير الفصل المتبادل بين الدوران والاهتزاز :

١٢ — ٥ — ١ — جزيئات خطية :

من بداية الفصل ونحن نعالج الجزيء كدائر قاسي وأهملنا كون الجزيء يهتز خلال دورانه .

وتأثير الفعل المتبادل بين الدوران والإهتزاز يظهر بفعلين (بتأثيرين) :

6 ——— 6 ——— 6 ——— 6 ———

5 ——— 5 ——— 5 ——— 5 ———

4 ——— 4 ——— 4 ——— 4 ———

3 ——— 3 ——— 3 ——— 3 ———

2 ——— 2 ——— 2 ———

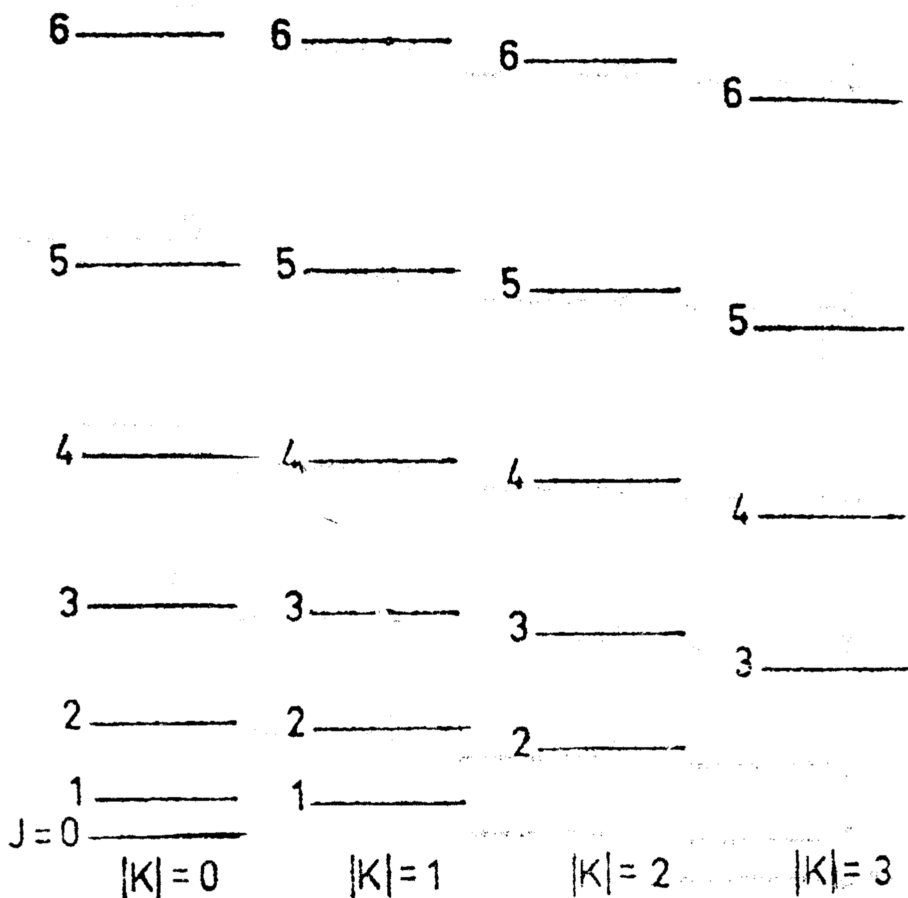
1 ——— 1 ———

J = 0 ———

$|K| = 0$ $|K| = 1$ $|K| = 2$ $|K| = 3$

دوامة مطاولة
أو مخروط مطاول
TOUPIE ALLONGÉE

شكل (١٢ — ٨)



TOUPIE APLATIE

شكل (١٢ — ٩)

a) — الثابته B الواردة في العلاقة (١١ — ٢٧) ليست هي ثابتة العطالة عند التوازن بل ثابتة العطالة عند اخفض سوية اهتزازية :

$$B_o = B_e - \Delta B \qquad (١٢ - ٣٠)$$

ولنتذكر بأنه على أخفض سوية اهتزازية لايكون الجزيء في حالة اهتزازية معدومه وطاقته الإهتزازية مساوية إلى القيمة :

$$E_v(0) = hc\,G(0) \approx \sum_s \frac{\omega_s d_s}{2} \qquad (١٢ - ٣١)$$

وكما تظهر العلاقة 26 من الفصل السابق فإن B_o يمكن أن تعتبر كقيمة متوسطة لثابتة العطالـــة :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \qquad (١٢ - ٣٢)$$

محسوبة على أخفض سوية اهتزازية :

b) — يظهر حد اضافي متناسب مع $J^2(J+1)^2$ في علاقة الحد الطيفي الدوراني أي :

$$\frac{ER}{hc} = F(J) = B_o J(J+1) - D J^2 (J+1)^2 \qquad (١٢ - ٣٣)$$

يدعى المعامل D بثابت تشويه الطرد المـــركزي بإدخال ثابتة العطالة الفعالة B_{eff} يمكن أن نكتب العلاقة (١٣ — ٣٣) بالشكل :

$$F(J) = B_{eff} J(J+1) \qquad (١٥ - ٣٤)$$

$$B_{eff} = B_o - D J(J+1) \qquad (١٢ - ٣٥)$$

الثابته D موجبه ونرى بأن B_{eff} تنخفض عندما تزداد J . والثابتة B متناسبه عكساً مع عزم العطالة I ينتج من ذلك أن I تزداد عندما يزداد العزم الزاوي وهذا مشابه لقوة الطرد المركزية فالجزيء يتطاول كلما دار بسرعة أكبر وهذا التشابه يبرر تسمية

ثابت التشويه الطرد المركزي بالنسبة لـ D ومن أجل جزيء ثنائي الذرة نبين أن :

$$D = \frac{4 B_e^3}{\omega^2}$$

يعبر عن D بواحدة cm^{-1} .

١٢ – ٥ – ٢ – جزيئات ذات تناظر محوري :

كما في الجزيئات الخطية الفعل المتبادل بين الدوران والاهتزاز يظهر بمفعولين :

a – ثوابت العطالة عند التوازن B_e^{xx} و B_e^{zz} يجب أن نستبدل بـ B_o^{xx} و B_o^{zz} ثوابت العطالة في أخفض سوية اهتزازية .

b – يجب ادخال حد طيفي لتصحيح تشويه الطرد المركزي من المرتبة الثانية بالنسبة لـ $J(J+1)$ و K^2 .

يكتب الحد الطيفي إذاً :

$$F(J, K) = B_o^{xx} J(J+1) + (B_o^{zz} - B_o^{xx}) K^2$$

$$- D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1) K^2 - D_k K^4 \qquad (١٢ - ٣٦)$$

III – البنية الفوق ناعمة :

فرضنا سابقاً بأن طاقة الجزيء هي مجموعـة طاقته الالكترونية E_e وطاقته الاهتزازية E_v وطاقته الدورانية E_R .

وبالحقيقة يجب اضافة حد E_s (أصغر بكثير من E_R) موافق للطاقـة المرافقة لمختلف توجيهات السبينات النووية في حقل كهربائي أو مغناطيسي ناتج عن الباقي من الجزيء . إن الطاقة E_s محكمه والقيم المختلفة التي يمكن أن تأخذها تؤدي إلى تحليل سويات الطاقة الدورانية إلى سويات جزئية متراصة بين بعضها البعض وهذا ما يؤدي إلى البنية فوق الناعمة للجزيء .

إن البنية الفوق ناعمه هنا مشابهه للبنية فوق الناعمة في الذرات إلا أن الأخيرة ناتجة عن وجود الذرات في حقل مغناطيسي أي اقتران I مع J في الجزيئات ناتجة عن ارتباط العزوم السبينية النووية مع باقي العزوم في الجزيئة وهي التي من أساس كهربائي .

الفصل الثالث عشر

التأثير المتبادل بين الجزيئات والاشعاع الكهرطيسي

(الطيوف الجزيئية)

١٣ — ١ — هناك ثلاث آليات أساسية تحدث وهي :

a) — اصدار اشعاع ذو تردد ν

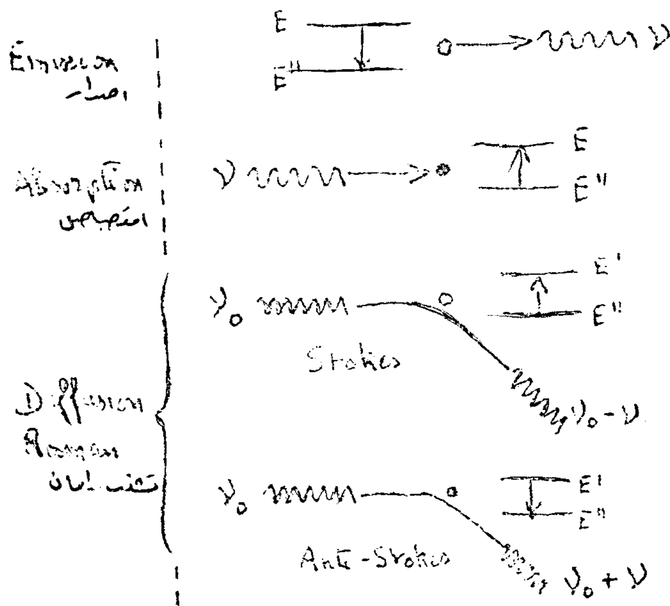
b) — امتصاص أشعاع ذو تردد ν

c) — تشتت رامان لاشعاع ذو تردد ν_0

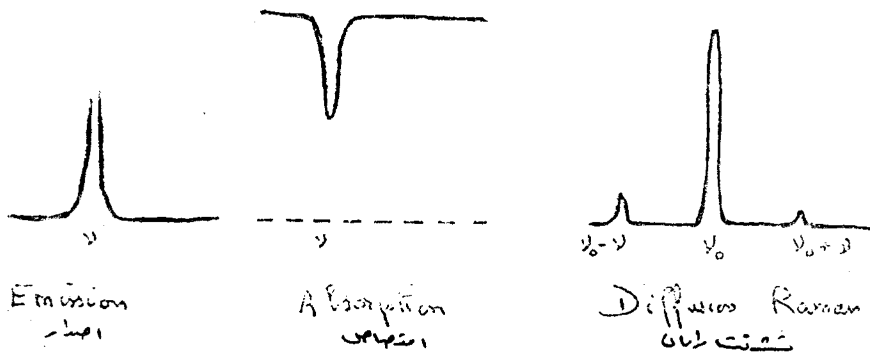
إذا كان للإشعاع المتشتت تردد $\nu - \nu_0$ فهناك اختفاء لفوتون ذو طاقة $h\nu_0$ وخلق لفوتون ذو طاقة $h(\nu_0 - \nu)$ في نفس الوقت ، وعندما ينتقل جزيء من سوية طاقة E'' إلى سوية E' تكون الطاقة المكتسبه من قبل الجزيء مساوية للطاقة المفقوده $h\nu$ من قبل الإشعاع ويدعى مثل هذا الإنتقال بإنتقال Stokes .

إذا كان للإشعاع المشتت تردد $\nu + \nu_0$ فهناك اختفاء لفوتون ذو طاقة $h\nu_0$ وخلق لفوتون ذو طاقة $h(\nu_0 + \nu)$ بنفس الوقت فعندما ينتقل الجزيء من سوية E' إلى سوية E' فالطاقة المفقودة من الجزيء مساوية للطاقة المكتسبه $h\nu$ من الاشعاع ويدعى مثل هذا الإنتقال بالإنتقال anti - Stokes .

والشكل رقم (١٣ — ١) يبين الآليات الثلاثة :



شكل (١٣ – ١ – أ)



شكل (١٣ – ١ – ب)

١٣ – ١ – ٢ – قواعد الإصطفاء والشدة :

١٣ – ١ – ٢ – ٢ – الإصدار :

إن شدة خط الطيف للإصدار عند تردد ν متناسب مع احتمال الإنتقال واسكان سوية الطاقة العليا وكذلك مع عدد الفوتونات ذات التردد ν الصادرة .

الشدة = احتمال الإنتقال × اسكان سوية الطاقة العليا × $h\nu$

$$J_{ba} = P_{ba}\, N_b\, h\nu \qquad (١٣ - ١)$$

لكن فإن احتمال الإنتقال :

$$P_{ba} = A_{ba} + B_{ba}\, \rho$$

حيث A_{ba} و B_{ba} هي معاملات اينشتاين للإصدار التلقائي والمحث و ρ كثافة الإشعاع للإنتقال المميز بالتردد ν . وكما وجدنا سابقاً :

$$A_{ba} = \frac{64\,\pi^2\,\nu^3}{3hc^3}\,|\mathbf{m}^{ba}|^2$$

$$B_{ba} = \frac{8\,\pi^3}{3\,h^2}\,|\mathbf{m}^{ba}|^2$$

حيث $|\mathbf{m}^{ba}|$ تدعى بعزم الإنتقال :

$$|\mathbf{m}^{ba}|^2 = |\mathbf{m}_X{}^{ba}|^2 + |\mathbf{m}_Y{}^{ba}|^2 + |\mathbf{m}_Z{}^{ba}|^2 \qquad (١٣ - ٢)$$

وعلماً بأن :

$$\left|\mathbf{m}_{\boldsymbol{\Gamma}}{}^{ba}\right| = \int_{\tau} \psi_b{}^*\, M_{\boldsymbol{\Gamma}}\, \psi_a\, d\tau \qquad (١٣ - ٣)$$

حيث $\boldsymbol{\Gamma}\,(x, y, z)$

$M_{\boldsymbol{\Gamma}}$ هي مركبات عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزيء الثابت في الفضاء . وحتى يكون الإنتقال مسموح (أي شدته غير معدومه) يجب أن تكون أحدى المركبات الثلاث $\mathbf{m}_{\boldsymbol{\Gamma}}$ غير معدومه على الأقل .

ملاحظة :

قد تكون عناصر مصفوفة عزم ثنائي القطب معدومه (انتقال غير مسموح) حسب قواعد الاصطفاء لكن يحدث أحياناً أن نلاحظ إصدار ضعيف وهذا الإصدار هو من نوع ثنائي القطب المغناطيسي أو رباعي قطب كهربائي .

١٣ – ١ – ٢ – ٢ الاصدار :

تعطى شدة الخط الطيفي للإصدار بالعلاقة :

$$J_{ab} = P_{ab} \cdot N_a h \nu \qquad (١٣ - ٤)$$

حيث P_{ab} احتمال الإنتقال لسوية الإنطلاق و N_a اسكان هذه السوية :

$$P_{ab} = B_{ab} \rho$$

و :

$$B_{ab} = \frac{8 \pi^3}{3 h^2} |\mathbf{m}^{ab}|^2$$

معاملات انيشتاين للامتصاص . من هذه العلاقة يمكن ملاحظة أن قواعد الاصطفاء للامتصاص ثنائي القطب الكهربائي هي نفسها للامتصاص .

١٣ – ١ – ٢ – تشتت رامان :

لنعتبر الآن انتقال رامـــان من نوع Stoks أو من نوع anti - stokes فقواعد الاصطفاء لتشتت رامان هي نفس الشروط السابقة في الآليتين السابقتين حيث يستعاض عن عزم ثنائي القطب الكهربائي بعزم ثنائي القطب الكهربائي المحث بإشعاع الجزيء وبالتالي نكتب من أجل التشتت من نوع Stokes العلاقة التالية :

$$\int_\tau \psi_a^* \mathbf{m}_{\Gamma} \psi_b \, d\tau \neq 0 \quad \text{حيث} \quad \Gamma (x, y, z) \qquad (١٣ - ٥)$$

ومن أجل تشتت نوع anti - stokes :

$$\int_\tau \psi_a^* \mathbf{m}_{\Gamma} \psi_a \, d\tau \neq 0 \qquad (١٣ - ٦)$$

أن منشأ عزم ثنائي القطب m المحث يعود لإنتقال الشحن داخل الجزيء والناتج عن الحقل الكهربائي $\vec{\xi}$ للإشعاع الكهرطيسي حيث :

$$m : \propto \bar{\xi} \qquad (١٣ - ٧)$$

α ترمز لاستقطابية الجزيء :

$$m = \sum_{\Gamma'} \alpha_{\Gamma\Gamma'} \xi_{\Gamma'} \qquad (١٣ - ٨)$$

بتعويض العلاقة (١٣ — ٧) بالعلاقة (١٣ — ٥) تصبح :

$$\sum_{\Gamma'} \xi_{\Gamma'} \int_{\tau} \psi_a^* \alpha_{\Gamma\Gamma'} \psi_b \, d\tau \neq 0 \qquad (١٣ - ٩)$$

وحتى تتحقق هذه العلاقة يجب أن يكون واحد على الأقل من المجموع غير معدوم

$$\int \bar{\psi}_a \alpha_{\Gamma\Gamma'} \psi_b \, d\tau \neq 0$$

$\alpha_{\Gamma\Gamma'}$ هي تنسور الاستقطابية وهو متناظر أي :

$$\alpha_{\Gamma\Gamma'} = \alpha_{\Gamma'\Gamma}$$

١٣ — ٢ — الطيوف الإهتزازية :

سندرس في هذا الفصل الطيف الناتج عندما يمر جزيء من سوية اهتزازية إلى أخرى دون تغير في السوية الإلكترونية والطيف الناتج لهذه السوية هو طيف اهتزازي دوراني أي أن كل انتقال اهتزازي يرافقه قطاع اهتزازي — دوراني حيث الخطوط الطيفية الموافقة لقيم مختلفة للطاقة الدورانية داخل سوية اهتزازية دنيا وداخل سوية اهتزازية عليا وسندرس هنا الإنتقالات الإهتزازية فقط .

ملاحظة :

حالة السائل تكون المسافة بين الجزيئات أصغر بكثير منها في حالة غاز وعليه فإن التأثير المتبادل بين الجزيئات أكثر أهمية في حالة الغاز وبالتالي فإن الجزيئات في السائل لاتستطيع الدوران بحرية وعليه يمكن ملاحظة الطيوف الاهتزازية في حالة السائل .

١٣ – ٢ – ١ – الطيوف الاهتزازية لجزيئات ثنائية الذرة :

إن المحاور xyz المرتبطة بتشكيلة التوازن هي نفسها المحاور المثبته في الفضاء (z يرمز للمحور مابين الأنوية) ولنفرض أيضاً بأن الجزيء عبارة عن هزاز توافقي . ثم بهزاز لاتوافقي .

A – الهزاز التوافقي :

إن سويات الطاقة محسوبة بإستخدام كمون الهزاز التوافقي وكذلك التوابع المرافقة .

قواعد الاصطفاء للإصدار وللإمتصاص :

ليكن الإنتقال بين الحالتين المميزتين بـ v' و v'' وكما رأينا سابقاً فإن شدة هذا الإنتقال متناسبه مع مربع طويلة $|m^{v'v''}|^2$ وحتى يكون الإنتقال مسموحاً يجب أن يكون واحد على الأقل من مركبات **m** غير معدوم . وبما أنه لايوجد دوران فيعتبر محور الجزيء هو اتجاه oz الثابث في الفضاء بما أن :

$$M_X = M_Y = 0 \qquad M_z = M$$

إذاً يمكن أن نكتب قاعدة الاصطفاء التي تجعل العلاقة التالية غير معدومة :

$$\mathbf{m}_z^{v'v''} = \int_\tau \psi_v'^* \, M \, \psi_v'' \, d\rho \neq 0 \qquad (١٣ - ١٠)$$

a) – حالة جزيئات ثنائية الذرة heteromacleaire :

لننشر M بسلسلة بالنسبة لـ ρ :

$$M = M^{(0)} + M^{(1)} \rho + \dots \qquad (١٣ - ١١)$$

حيث نرمز M^0 للعزم المستمر (الدائم) و :

$$M' = \left(\frac{dM}{d\rho}\right)_{\rho = 0} = \left(\frac{dM}{dr}\right)_{r = r_e} \qquad (١٣ - ١٢)$$

بتعويض 12 و 11 في 10 نجد :

$$m^{v'v''} \approx M^{(0)} \int_{\tau} \psi_{v}{}^{*} \psi_{v}{}'' \, d\rho + M^{(1)} \int_{\tau} \psi_{v}{}'^{*} \, \rho \, \psi_{v}{}'' \, d\rho \qquad (١٣ - ١٣)$$

الحد الأول من الطرف الأيمن معدوم لأن $\psi_v{}'$ و $\psi_v{}''$ متعامدان وبالتالي فإن قاعدة الإصطفاء تكتب :

$$M^{(1)} \int_{\tau} \psi_{v}{}'^{*} \, \rho \, \psi_{v}{}'' \, d\rho \neq 0 \qquad (١٤ - ١٣)$$

أي سيكون الإنتقال مسموح (اصدار أو امتصاص) إذا تحقق الشرطان :

$$\int \psi_{v}{}'^{*} \, \rho \, \psi_{v}{}'' \, d\rho \neq 0 \quad \text{و} \quad M^{(1)} \neq 0 \qquad (١٥ - ١٣)$$

أي أن الشروط الأول هو أن يكون هناك تغير في عزم ثنائي القطب أثناء الإهتزاز وهذا محقق في حالة هذا النوع من الجزيئات وبالتالي محقق إذا كان $v' = v'' + 1$ أو $v' = v'' - 1$ أي $v = \pm 1$ أي أن :

$$\Delta v = + 1$$

b) — حالة جزيئات ثنائية الذرة homonucléair :

إن وجود مركز انعكاس لمجموعة النواتان المتطابقتان يؤدي إلى أن :

$$M = 0 \qquad (١٦ - ١٣)$$

$$M^{(0)} = M^{(1)} = \ldots . = 0 \qquad (١٧ - ١٣)$$

ينتج عن ذلك بأن كل الإنتقالات ممنوعة (إصدار أو امتصاص) في هذا النوع من الجزيئات .

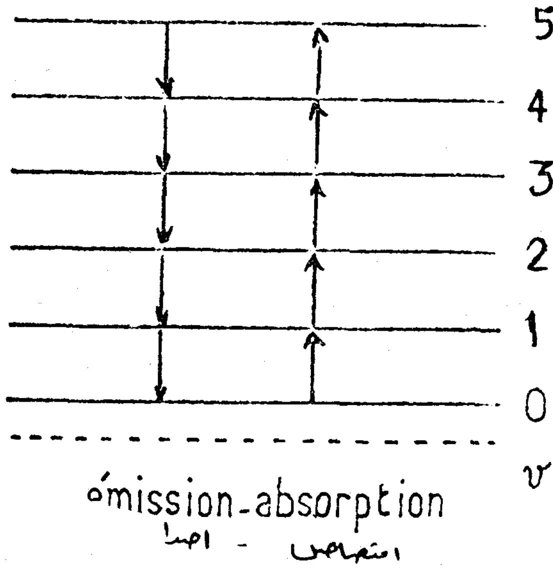
طيوف الإصدار والامتصاص شكل (١٣ — ٢) :

a) — حالة جزيئات ثنائية الذرة hetemonuleaire :

علاقة الإصطفاء $\Delta v = +1$ تعطي العدد الموجي

$$\sigma = G(v+1) - G(v) \qquad (١٣ - ١٨)$$

حيث يعبر عن σ بـ cm^{-1} والشكل التالي تعطي الإنتقالات الاهتزازية نلاحظ أن كل انتقال يعادل $\sigma = \omega$.



شكل (١٣ — ٢)

b) — حالة جزيئات ثنائية الذرة homonuckleair :

لايوجد طيف اهتزازي (امتصاص — اصدار) .

قواعد الإصطفاء من أجل تشتت رامان :

حتى يكون هناك انتقال مسموح بين سويتين v' و v'' فمن الضروري أن يكون واحد على الأقل من مركبات التنسور التالي غير معدومة :

$$\alpha_{\Gamma\Gamma'}^{v'v''} = \int_{\tau} \psi_{v'}^{*} \, \alpha_{\Gamma\Gamma'} \, \psi_{v''} \, d\rho \qquad (١٣ - ١٩)$$

إذا نشرنا $\alpha_{\Gamma\Gamma'}$ بسلسلة :

$$\alpha_{\Gamma\Gamma'} = \alpha^{o}_{\Gamma\Gamma'} + \alpha^{(1)}_{\Gamma\Gamma'} \rho + \cdots \qquad (١٣ - ٢٠)$$

حيث $\alpha^{(o)}_{\Gamma\Gamma'}$ مركبة الإستقطابية الدائمة بتعويض (٣ - ١٩) في (١٣ - ٢٠) نجد أن قاعدة الإصطفاء كما في حالة الإمتصاص والإصدار

$$\Delta v = \pm 1 \qquad (١٣ - ٢١)$$

والشرط $\alpha^{(1)}_{\Gamma\Gamma'} \neq 0$ محقق في الجزيئات ثنائية الذرة بنوعيها .

طيف رامان :

إن الإنزياح بالعدد الموجي لخط رامان بالنسبة للاشعاع المحرض (المحث) يعطي بالعلاقة :

$$|\Delta\sigma| = G(v+1) - G(v) = \omega \qquad (١٣ - ٢٢)$$

أي هناك خط مركزي وخط بعدد مـوجي $\sigma_o - \omega$ يدعى Stokes وخط آخر $\omega + \sigma_o$ يدعى anti - Stokes والآخر أضعف بكثير من الأول .

ملاحظة :

حسب التقريب المستخدم نلاحظ في حالة الإمتصاص فقط الإنتقال $0 \leftarrow 1$ وفي حالة تشتت رامان نلاحظ $0 \rightarrow 1$ وكذلك $1 \rightarrow 0$ حيث في هذه الحالات تكون اسكان سوية الطاقة معهم لأن الشدة متناسبة مع الإسكان والأخيرة متناسبة مع $e^{-\omega(v+1/2)/kT}$ أو مع $e^{-\omega v / hT}$.

B - الهزاز اللاتوافقي :

تكتب قواعد الاصطفاء في هذه الحالة بـ :

$\Delta v = 1 , 2 , 3 , \ldots$

للإصدار والامتصاص وتشتت رامان وهذا يعني أن كل الانتقالات مسموحة (ماعدا الجزيئات homonule) . فمثلاً في حالة الإمتصاص (لجزيئات hetere) يمكن أن نضع الإنتقال :

$\Delta v = 1$	$1 \leftarrow 0$	$2 \leftarrow 1$	$3 \leftarrow 2$
$\Delta v = 2$	$2 \leftarrow 0$	$3 \leftarrow 1$	$4 \leftarrow 2$
$\Delta v = 3$	$3 \leftarrow 0$	$4 \leftarrow 1$	$5 \leftarrow 2$

....

الطيف الاهتزازي :

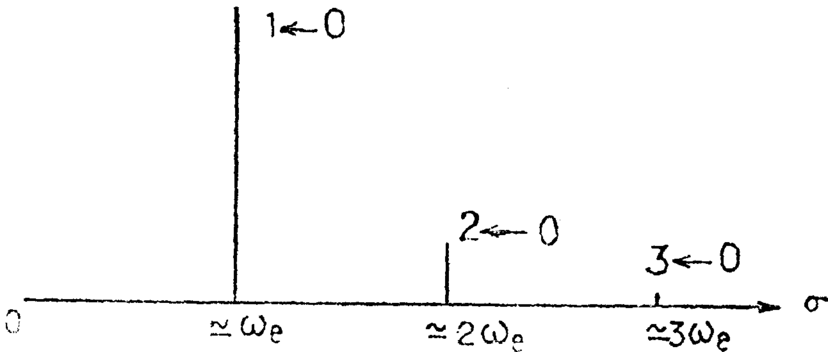
a) – الامتصاص :

الإنتقالات الباردة : إذا كانت كل الجزيئات عملياً في أخفض سوية طاقة اهتزازية $v = 0$ وهذا محقق إذا كانت T غير مرتفعة وعليه فالانتقالات **تكون** :

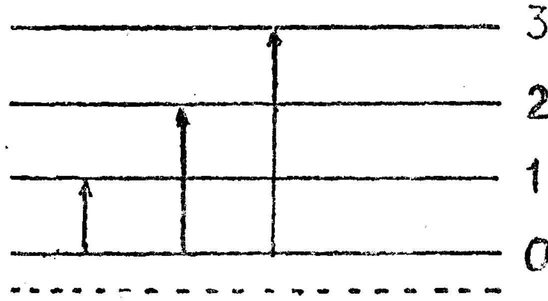
الأساسية $1 \leftarrow 0$

التوافقي الأول $2 \leftarrow 0$

التوافقي الثاني $3 \leftarrow 0$

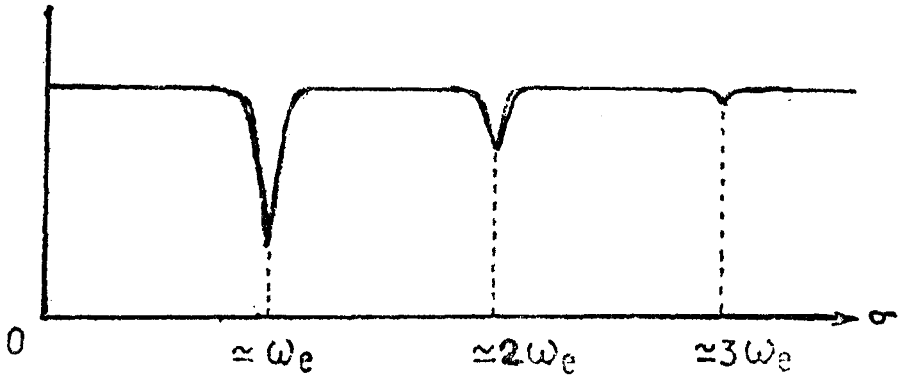


الشكل (١٣ – ٣)



الشكل (١٣ — ٤)

والشكلين (١٣ — ٣) و (١٣ — ٤) يعطي الانتقالات وكذلك الخطوط الطيفية الممثلة لهذه الإنتقالات إن شدة الإنتقالات تتناقص بسرعة عندما تزداد Δv (السبب أن الشدة متناسبة مع $|m_z^{v'v''}|^2$ وهي تتناقص بسرعة عندما تزداد $(v=v'-v'')$ والشكل (١٣ — ٢) يعطي شدة ووضع الانتقالات الباردة والشكل (١٣ — ٥) يمثل كيف تظهر الإنتقالات .



شكل (١٣ — ٥)

لنحسب الآن العدد الموجي للإنتقالات الباردة $0 \to v$

$$\sigma = G(v) - G(0) = G_o(v)$$

$0 \to 1$ (أساسية)

$$\sigma = G_o(1) = \omega_o - \omega_o X_o + \omega_o Y_o$$

0 ← 2 (توافقي أولي)

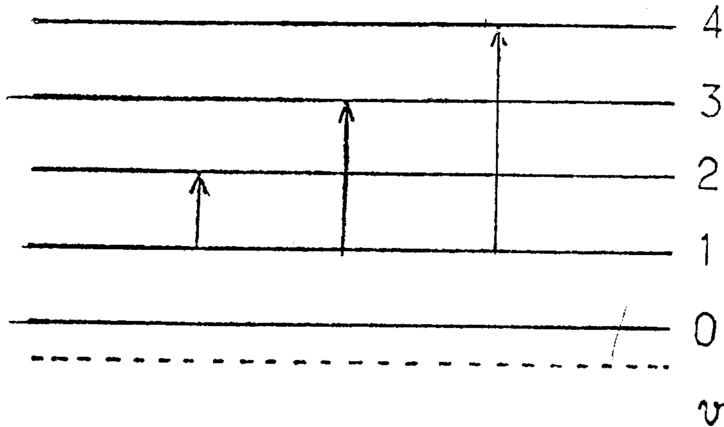
$$\sigma = G_o(2) = 2\,\omega_o - 4\,\omega_o X_o + 8\,\omega_o Y_o$$

0 ← 3 (توافقي ثاني)

$$\sigma = G_o(3) = 3\,\omega_o - 9\,\omega_o X_o + 27\,\omega_o Y_o$$

الإنتقالات الساخنة (الحارة) :

في الإنتقالات الحارة لم تعد السوية $v = 0$ ، وسميت بالإنتقالات الحارة لأن اسكان السويات العليا يزداد مع درجة الحرارة وبالتالي هذا النوع من الإنتقالات يظهر عندما تزداد T فإذا كان اسكان السوية $v = 1$ غير مهمل فسنلاحظ الإنتقالات 1 ← 2 , 1 ← 3 , 1 ← 4 ... والممثلة بالشكل (١٣ — ٦)

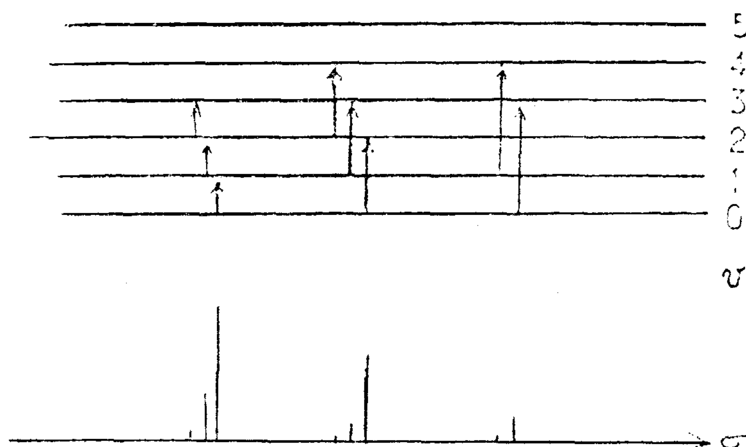


شكل (١٣ — ٦)

وهذه الإنتقالات الحارة لها عدد موجي يساوي :

$$\sigma = G_o(2) - G_o(1) = \omega_o - 3\,\omega_o X_o + 7\,\omega_o Y_o$$

وهو قريب من الإنتقال البارد 0 ← 1 وعند زيادة درجة الحرارة نلاحظ إلى جوار كل انتقال بارد انتقال حار أو أكثر كما في الشكل (١٣ — ٧)



شكل (١٣ — ٧)

a) — طيف الإصدار :

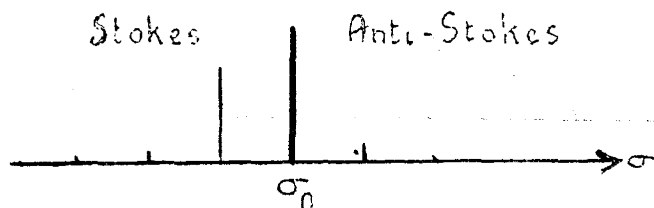
إن الثوابت ω_e من مرتبة $10^3\ cm^{-1}$ (فمثلاً $\omega_e = 2.99\ cm^{-1}$ لـ HCl و $\omega_e = 27\ cm^{-1}$ لـ Co . . . .) وهذا يعني أن طيف الإمتصاص الإهتزازي البارد والساخن يلاحظ في الأشعة تحت الحمراء .

b) — طيف الإمتصاص :

كل الحسابات التي تمت في طيف الامتصاص تنطبق على حالة الإصدار .

c) — تشتت رامان :

إن وضع خطوط رامان يمكن الحصول عليه كما في الفقرة السابقة بشرط استبدال العدد الموجي σ بـ $|\Delta\sigma|$ وبالتالي يوجـد العدد من الخطوط Stokes أو anti - stokes موافقة $\Delta\sigma \approx \pm\,\omega_o\ ,\ \mp\,2\,\omega_e\ ,\ \pm\,3\,\omega_e$ كما في الشكل (١٣ — ٨) .



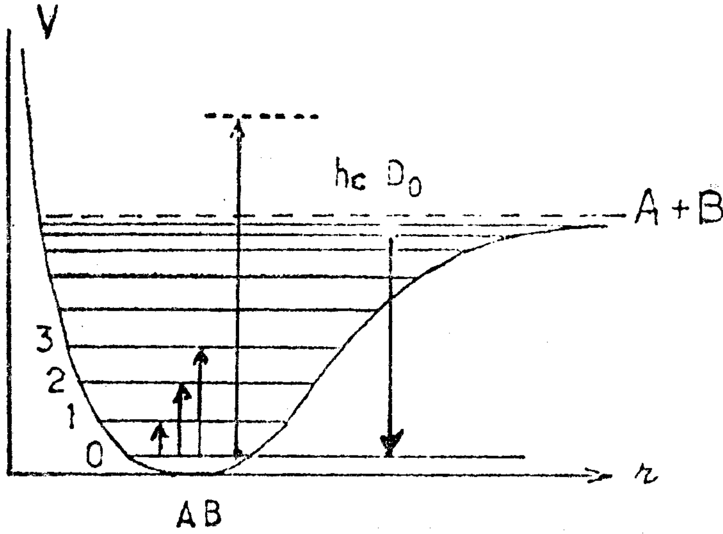
شكل (١٣ — ٨)

الطيف المستمر – إنفصال :

من الممكن أن يمتص الجزيء كوانتيم ذو طاقة أعلى من :

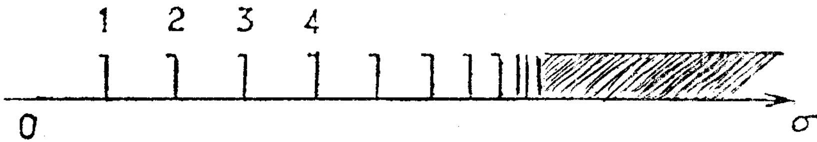
$$hc\, D_o = hc\, [\, D_e - G(0)\,]$$

كما في الشكل (١٣ – ٩) وهذا الإمتصاص يؤدي إلى انفصال الجزيء والطاقة $h\nu - hc\, D_o$ وهذه الطاقة تعطى إلى قسمين تحت شكل طاقة حركية انتقالية (غير



شكل (١٣ – ٩)

مكنتمة) إذا فرضنا أن الجزيئات موجودة في الحالة $v = 0$ يمكن أن نتوقع طيف امتصاص كما في الشكل (١٣ – ١٠) .



شكل (١٣ – ١٠)

١٣ – ٢ – ٢ – الطيوف الإهتزازية للجزيئات المتعددة الذرات :

قواعد الإصطفاء :

الإصدار والامتصاص :

حتى يكون الإنتقال مسموح (في حالة الإصدار أو الإمتصاص) وذلك بين حالتين اهتزازيتين m و n يجب أن يكون واحدة على الأقل من المركبات الثلاث لعزم الإنتقال لايساوي الصفر أي :

$$\mathbf{m}_{\gamma}^{m\,n} = \int_{\tau} \psi^*_m M_\gamma \psi_n \, d\tau \neq 0 \qquad \text{حيث} \quad \gamma = x, y, z$$

التوابع ψ_m و ψ_n معرفة بواسطة الأعداد الكمية v_s و l_s وكتقريب أولي (هزاز توافقي) يمكن اعتبارها كجداء لـ $\psi_{vs}(Q_s)$ أو $\psi_{vs/s}(r_s\, X_s)$ للهزازات التوافقية أحادية وثنائية البعد . لنتذكر بأن مركبات عزم الإنتقال $\mathbf{m}^{mn}$ يجب أن تحسب على المحاور XYZ الثابتة في الفضاء . في الحالة المدروسة حيث لايوجد دوران للجزيء كما فرضنا . المحاور xyz المرتبطة بتشكيلة التوازن يمكن اعتبارها كأنها ثابتة في الفضاء . M_γ ترمز لمركبات عزم ثنائي القطب الكهربائي **M** على أحد المحاور x , y , z .

تشتت رامان :

تكتب قاعدة الإصطفاء :

$$\int_{\tau} \psi^*_m \, \alpha_{\gamma\gamma'} \, \psi_n \, d\tau \neq 0$$

$\alpha_{\gamma\gamma'}$ هي واحدة في مركبات تنسور الإستقطابية (عددها 9 وينخفض إلى 6 إذا كان α متناظر أي $\alpha_{\gamma\gamma'} = \alpha_{\gamma'\gamma}$. وهنا أيضاً نستطيع استخدام المركبات على المحاور xyz المرتبطة بالجزيء والتي تعتبر كأنها ثابتة في الفضاء .

أمثـــلة :

الجدول I يعطي قواعد الاصطفاء في حالة الإمتصاص والاصدار وتشتت

رامان لجزيئات ثلاثية الذرات . في حالة الجزيئات الخطية من المهم أن نشير إلى أن قاعدة الإصطفاء هي $\Delta l_2 = 0$ مرافقة للشرط $m_z^{mn} \neq 0$ وأن قاعدة الإصطفاء $\Delta l_2 = \pm 1$ مرافقة للشرطان $m_x^{mn} \neq 0$ ، $m_y^{mn} \neq 0$ والمحور z هو محور الجزيء . هذان النوعان من الإنتقالات $\Delta l_2 = 0$ و $\Delta l_2 = \pm 1$ تدعى على التوالي بالانتقالات المتوازية والانتقالات المتعامده أي أن تغير عزم ثنائي القطب الكهربائي خلال هذه الإنتقالات يتم بصورة متوازية أو متعامدة مع محور الجزيء . وأخيراً نلاحظ أنه في حالة الجـــزيئات المتناظره XY_2 فإن قاعــدة الاصطفاء على $v_2 + v_3$ تؤدي لقاعدة الإستبعاد التالية : الانتقالات المسموحة بالإصدار أو بالامتصاص ممنوعة بتشتت رامان والانتقالات المسموحة بتشتت رامان ممنوعة بالاصدار وبالامتصاص وهذه القاعدة يمكن أن تعمم على كل الجزيئات ذات تناظر توازن له مركز انعكاس .

العدد الموجي للقطاع الإهتزازي :

لنأخذ حالة الإمتصاص وهذه الحالة تنطبق بسهولة على الحالتين الإصدار وتشتت رامان ليكن الإنتقال المسموح :

$$v'_1 , v'_2 , \ldots . l_t' \ldots \leftarrow v_1'' \, v_2'' \ldots . l_t'' \ldots .$$

كل واحدة من السويتين معرفة بمتتالية قيم الاعداد الكمية l_t , v_s المرافقة للاهتزاز المضاعف التوالد . حيث v'_1 للسوية العليا و v'' للسوية الدنيا العدد الموجي يعطى بالعلاقة :

$$\sigma = G \, (v'_1 \, v'_2 \ldots l_t' \ldots) - G \, (v_1'' , v_2'' \ldots l_t'' \ldots)$$

القطاعات الباردة :

أغلب الجزيئات الغازية تكون في السوية الأساسية عند درجات الحرارة العادية . وبالتالي سيكون طيف الإمتصاص الاهتزازي مؤلف من قطاعات ناتجة عن انتقالات من السوية الأساسية تدعى بالقطاعات الباردة أي أن :

$$\sigma = G \, (v_1' , v_2' , \ldots . l_t' \ldots) - G \, (0 \, 0 \ldots 0 \ldots 0)$$

وأيضاً :

$$\sigma = G_0 \, (v_1' \, v'_2 , \ldots . l_t' \ldots .)$$

نوع الجزيء	XY_2 خطي (متناظر)	XYZ خطي (غير متناظر)	XY_2 غير خطي (متناظر)
مثال	$CO_2 — CS_2$ . .	$N_2O — HCN$ ..	$H_2O — SO_2$ . . .
الاحداثيات الطبيعية $Q_{s\sigma}$	$Q_1\ Q_{2}\ Q_{22}\ Q_3$	$Q_1\ Q_{21}\ Q_{22}\ Q_3$	$Q_1\ Q_2\ Q_3$
الحالات الخاصة	$\psi_{v_1 v_2 v_3 l_2}(\ldots Q_{s\sigma} \ldots)$	$\psi_{v_1 v_2 v_3 l_2}(\ldots Q_{s\sigma} \ldots)$	$\psi_{v_1 v_2 v_3}(\ldots Q_{s\sigma} \ldots)$
قواعد اصطفاء: اصدار امتصاص	$\Delta l_2 = 0, \pm 1$ $\Delta v_2 + \Delta v_3 = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \ldots$	$\Delta l_2 = 0, \pm 1$	كل الانتقالات مسموحة
قواعد اصطفاء: تشتت رامان	$\Delta l_2 = 0, \mp 1, \pm 2$ $\Delta v_2 + \Delta v_3 = 0, \pm 2, \pm 4 \ldots$	$\Delta l_2 = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$	» » »

جدول I

حيث G_o ترمز إلى الحد الطيفي انطلاقاً من أخفض سوية اهتزازية .

توضع القطاعات الباردة الجزئية ثلاثية الذرة غير خطية سيعطى بإستخـــدام العلاقات (١١ — ٧٢) و (١١ — ٧٤)

الأساسية :

$$(\nu_1) \qquad \sigma = G_o(1\ 0\ 0) = \omega_1^o + X_{11}$$

$$(\nu_2) \qquad \sigma = G_o(0\ 1\ 0) = \omega_2^o + X_{22}$$

$$(\nu_3) \qquad \sigma = G_o(0\ 0\ 1) = \omega_3^o + X_{33}$$

التوافقيات الأولية :

$$(2\nu_1) \qquad \sigma = G_o(2\ 0\ 0) = 2\,\omega_1^o + 4\,X_{11}$$

$$(2\nu_2) \qquad \sigma = G_o(0\ 2\ 0) = 2\,\omega_2^o + 4\,X_{22}$$

$$(2\nu_3) \qquad \sigma = G_o(0\ 0\ 2) = 2\,\omega_2^o + 4\,X_{33}$$

قطاعات توافقية Bands de combinaison :

$$(\nu_1 + \nu_2) \qquad \sigma = G_o(1\ 1\ 0) = \omega_1^o + \omega_2^o + X_{11} + X_{22} + X_{12}$$

$$(\nu_1 + 2\nu_2) \qquad \sigma = G_o(1\ 2\ 0) = \omega_1^o + 2\,\omega_2^o + X_{11} + 4\,X_{22} + 2\,X_{12}$$

من أجل كل قطاع وضعنا بين قوسين رمز نوع $\ldots + \nu_s\nu_s + \nu_s\nu_s$ المستخدم بصورة عامة .

نفس الشيء فإن توضع القطاعات الباردة لجزيئات ثلاثية الذرة وخطية نحصل عليها من العلاقات (١١ — ٧٢) و (١١ — ٧٥) من فصل السويات الاهتزازية .

القطاعات الساخنة (الحارة) :

تبدأ من سويات محرضة ونلاحظها إذا كانت السوية المحرضة مسكونة بصورة كامنه . في الجزيئات الخطية الإهتزازات المضاعفة t تكون مترافقة بتشويه زاوي حيث الأنوية تنزاح بصورة متعامده مع محور الجزيء . لهذه الإهتزازات ترددات

نسبياً ضعيفة أي أن السويات $v_i = 1$ لها طاقة منخفضة بصورة كافيه . في الجزيئات ثلاثية الذرة الخطية مثلاً أخفض سوية محرضه هي السوية $v_2 = 1$ وهذه السوية منخفضة بصورة كافية بحيث يكون الإسكان فيها غير مهمل في الدرجة العادية من الحرارة . والجدول التالي يعطي طاقات السويات المحرضه لبعض الجزيئات ثلاثية الذرة الخطية :

	CO_2	N_2O	HCN
G_o ($1\ 0^o\ 0$)	1285	1285	2089 (cm^{-2})
G_o ($0\ 1^1\ 0$)	667	589	721
G_o ($0\ 0^o\ 1$)	2349	2223	3312

نلاحظ في طيف الإمتصاص لجزيئات ثلاثية الذرة الخطية قطاعات حارة ذات شدة عالية نسبياً بالنسبة للسوية ($0\ 1^1\ 0$) .

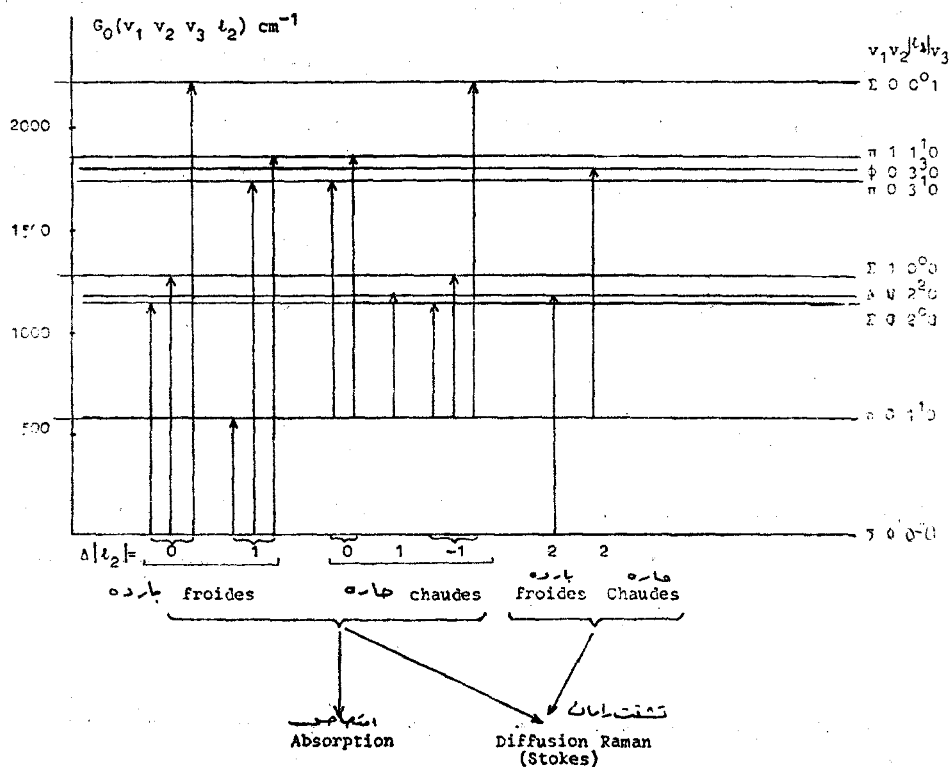
طيف الامتصاص :

يشكل طيف الامتصاص من مجموعة القطاعات الباردة والحارة ويقع ضمن الاشعة تحت الحمراء وكمثال نأخذ حالة الجزيئات ثلاثية الذرة الخطية الغير متناظرد والشكل (١٣ — ١١) يعطي طيف N_2O حيث نلاحظ القطاعات الباردة والحارة . وهذا الشكل يسمح لنا بفهم لماذا بجانب كل قطاع بـــارد موازي ($\Sigma \leftarrow \Sigma$) نلاحظ قطاع حار ($\pi \leftarrow \pi$) وإلى جانب كل قطاع بارد متعامد ($\Sigma \leftarrow \pi$) نلاحظ قطاعين حارين ($\pi \leftarrow \Delta$ و $\pi \leftarrow \Sigma$) على الشكل (١٣ — ١٢) مثلنا (بخط منقط عامودي) القطاعات الحارة (منطلقه من السوية المحرضة الأولى مرافقة بقطاعات باردة ν_2 , $2\nu_2^o$, ν_1) .

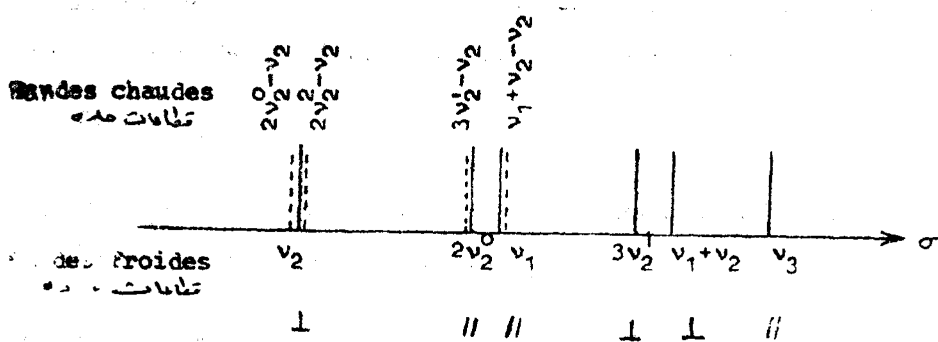
طيف تشتت رامان :

إن انتقالات رامان الـ Stokes وطيف رامان موافق للانتقالات $\Delta l_2 = \pm 2$ ويقال أيضاً الانتقالات $\Delta l_2 = 0 , \pm 1 , \pm 2 \ldots$ فعالة برامان .

ملاحظة : تستخدم المعطيات المسحوبة من الطيف الإهتزازي 1 لتحديد المواد الكيمائية 2 لتحديد بنية الجزيئات 3 لتحديد حقل القوى بين الأنوية .



شکل (۱۳ — ۱۱)



شکل (۱۳ — ۱۲)

١٣ — ٣ الطيوف الدورانية :

إن الحالات الخاصة ψ_i و ψ_j المرافقة لسويات الطاقة الدورانية هي الحالات الخاصة لدائر قاسي كتقريب أول وهي توابع لزوايا أولر . في الجزء الأول من هذه الفقرة سندرس قواعد الإصطفاء لدائر قاسي وفي القسم الثاني سيخصص لدراسة الطيوف الدورانية لجزيئات خطية .

١٣ — ٣ — ١ — قواعد الإصطفاء لدائر قاسي :

١ — اصدار وامتصاص :

حتى يكون الإنتقال بـين الحالتين i و j مسموحاً يجب أن يكون واحد على الأقل من التكاملات الثلاث غير معدوم :

$$\boldsymbol{\Gamma} = X, Y, Z \qquad \mathbf{m}^{ij}_{\boldsymbol{\Gamma}} = \int_{\tau} \psi_i^* M_P \psi_j \, d\tau \qquad (١٣ - ٢٣)$$

M_P هو مسقط عزم ثنائي القطب الكهربائي M على محور ثابت في الفضاء . وحيث نعتبر M العزم الدائم للجزيء والمركبات $M_x\ M_y\ M_z$ لـ M على محاور مرتبطة بالجزيء ثابتة وهي متعلقة بالمركبات $M_X\ M_Y\ M_Z$ بالعلاقات :

$$\begin{aligned} M_X &= M_x \cos(Xx) + M_y \cos(Xy) + M_z \cos(Xz) \\ M_Y &= M_x \cos(Yx) + M_y \cos(Yy) + M_z \cos(Yz) \qquad (١٣ - ٢٤) \\ M_Z &= M_x \cos(Zx) + M_y \cos(Zy) + M_z \cos(Zz) \end{aligned}$$

بتعوض العلاقات (١٣ — ٢٤) في (١٣ — ٢٣) نجد :

$$\mathbf{m}^{ij}_{\boldsymbol{\Gamma}} = \int_{\tau} \psi_i^* \sum_{\gamma = x,y,z} M_\gamma \cos(\boldsymbol{\Gamma}\, \gamma)\, \psi_j \, d\tau \qquad (١٣ - ٢٥)$$

أو :

$$m_{\Gamma}^{ij} = \sum_{\gamma=x,y,z} M_{\gamma} \int_{\tau} \psi_i^* \cos(\Gamma\gamma)\, \psi_i \, d\tau \qquad (٢٦ - ١٣)$$

إذاً انتقال مسموح يعني واحد من التكاملات التسعة غير معدوم على الأقل اي :

$$M_{\gamma} \int \psi_i^* \cos(\Gamma\gamma)\, \psi_j \, d\tau \neq 0 \qquad \begin{matrix} \Gamma = X,Y,Z \\ \gamma = x,y,z \end{matrix} \qquad (٢٧-١٣)$$

وحتى يكون هناك طيف دوران في حالة الدوار القاسي يجب أن يملك عزم (ثنائي قطب كهربائي) دائم غير معدوم ان قواعد الاصطفاء يمكن ايجادها من العلاقة :

$$\Gamma = X, Y, Z \qquad \int_{\tau} \psi_i^* \cos(\Gamma\gamma)\, \psi_j \, d\tau \neq 0 \qquad (٢٨ - ١٣)$$

٢ — تشتت رامان :

ليكن m عزم ثنائي القطب المحث في الجزيء بواسطة الحقل الكهربائي $\vec{\varepsilon}$ ذو اشعاع ساقط وليكن $\vec{\alpha}$ تنسور الإستقطابية :

$$m = \vec{\alpha}\, \vec{\varepsilon} \qquad (٢٩ - ١٣)$$

يمكن اسقاطها على المحور الجزيء أو على المحور المتحرك للجزيء :

$$m_{\Gamma} = \sum_{\Gamma'=X,Y,Z} \alpha_{\Gamma\Gamma'}\, \varepsilon_{\Gamma'} \qquad (٣٠ - ١٣)$$

$$m_{\gamma} = \sum_{\gamma'=x,y,z} \alpha_{\gamma\gamma'}\, \varepsilon_{\gamma'} \qquad (٣١ - ١٣)$$

إذا حتى يكون الإنتقال بين i , j مسموحاً في حالة تشتت رامان يجب أن يكون :

$$\Gamma = X, Y, Z \qquad \int_{\tau} \psi_i^* \, m_{\Gamma} \, \psi_j \, d\tau \neq 0 \qquad (٣٢ - ١٣)$$

$$\int \psi_i^* \alpha_{\Gamma\Gamma'} \psi_j \, d\tau \neq 0 \qquad \Gamma,\Gamma' = X, Y, Z \qquad (١٣ - ٣٣)$$

إذا أخذنا بعين الإعتبار للعلاقة (١٣ — ٣٠) وأن المركبات $\varepsilon_{\Gamma'}$ للحقل الكهربائي ليس لها علاقة بإحداثيات الوضع أي بزوايا أولر . وبما أننا اعتبرنا أن الجزيء غير قابل للتشويه فإن α يجب اعتبارها كإستقطابية دائمة للجزيء . ومن الأفضل لنا استعمال المركبات $\alpha_{\gamma\gamma'}$ لتدور الإستقطابية على المحاور المتعلقة بالجزيء لأن هذه المركبات ثابتة باستخدام العلاقات :

$$m_\Gamma = \sum_{\gamma = x,y,z} m_\gamma \cos(\Gamma \gamma) \qquad (١٣ - ٣٤)$$

$$\varepsilon_\gamma = \sum_{\Gamma' = X,Y,Z} \varepsilon_{\Gamma'} \cos(\Gamma', \gamma) \qquad (١٣ - ٣٥)$$

بفرض أن الإتجاهات x, y, z هي اتجاهات رئيسية للإستقطابية :

$$m_\gamma = \alpha_{\gamma\gamma} \varepsilon_\gamma \qquad (١٣ - ٣٦)$$

بأخذ بعين الإعتبار للعلاقة 30 نجد :

$$\alpha_{\Gamma\Gamma'} = \sum_\gamma \alpha_{\gamma\gamma} \cos(\Gamma\gamma) \cos(\Gamma'\gamma) \qquad (١٣ - ٣٧)$$

والعلاقة (١٣ — ٣٣) تكون محققة إذا كانت :

$$\alpha_{\gamma\gamma} \int_\tau \psi_i^* \cos(\Gamma\gamma) \cos(\Gamma'\gamma) \psi_j \, d\tau \neq 0 \qquad \begin{matrix} \gamma = x, y, z \\ \Gamma,\Gamma' = X,Y,Z \end{matrix} \qquad (١٣ - ٣٨)$$

وقواعد الإصطفاء :

$$\int_\tau \psi_i^* \cos(\Gamma\gamma) \cos(\Gamma'\gamma) \psi_j \, d\tau \neq 0 \qquad \begin{matrix} \gamma = x, y, z \\ \Gamma',\Gamma = X,Y,Z \end{matrix} \qquad (١٣ - ٣٩)$$

ملاحظات :

a) — حتى يكون هناك اصدار أو امتصاص يجب أن يتغير عزم ثنائي القطب الكهربائي أثناء الدوران (لدائر قاسي المقصود هو تغير اتجاه المتجه إلى طريلة ثابتة) ولن يكون هناك امتصاص أو اصدار إذا كان عزم ثنائي القطب الكهربائي معدوم .

— حتى يكون هناك تشتت رامان يجب أن يتغير تنور الاستقطابية أثناء الدوران ولن يكون هناك طيف دوران إذا كان مجسم القطع الناقص للاستقطابية هو كرة .

العلاقات (١٣ — ٣٩) تعطي الشروط الضرورية لكن غير كافية ولتبيان ذلك نأخذ :

$$\int \psi_i^* = \alpha_{ZZ} \psi_j \, d\tau = 0 \qquad (١٣ - ٤٠)$$

إذا كان مجسم القطع الناقص للاستقطابية كرة أي إذا كان :

$$\alpha_{XX} = \alpha_{YY} = \alpha_{ZZ} \qquad (١٣ - ٤١)$$

والشكل (١٣ — ١٣) يعطي :

$$\sin^2 (Zz) = \cos^2 (Zx) + \cos^2 (Zy) \qquad (١٣ - ٤٢)$$

أو أيضاً :

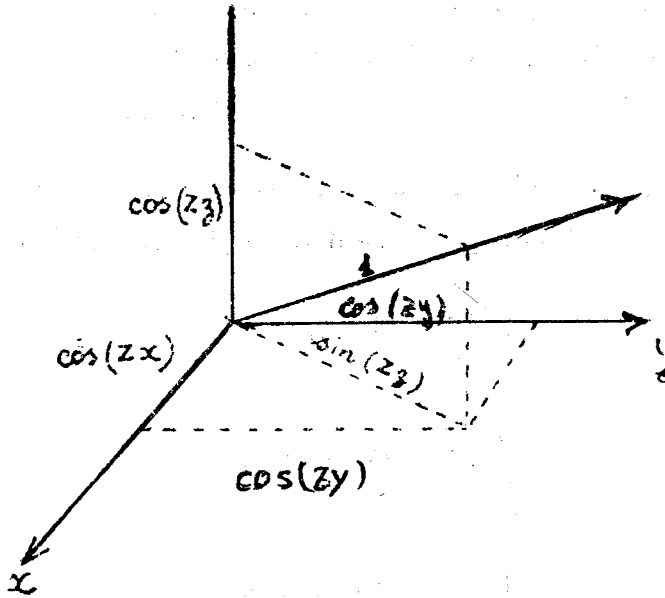
$$\sum_{\gamma = x,y,z} \cos^2 (Z_\gamma) = 1 \qquad (١٣ - ٤٣)$$

تسمح العلاقات (١٣ — ٣٧) و (١٣ — ٤١) و (١٣ — ٤٣) بكتابة :

$$\int \psi_i \, \alpha_{ZZ} \, \psi_j \, d\tau = \alpha_{XX} \int \psi_i^* \sum_\gamma \cos^2 (Z , \gamma) \, \psi_j \, d\tau$$

$$= \alpha_{XX} \int \psi_i^* \psi_j \, d\tau = 0 \qquad (١٣ - ٤٤)$$

لأن ψ_i و ψ_j متعامدان .



شكل (١٣ - ١٣)

b) – فرضنا أن x , y , z هي محاور رئيسية للاستقطابية وهذه الفرضية لن تكون خطأً لجزئيات لها عناصر تناظر قليلة . إن الإتجاهات الرئيسية للعطالة ستكون اتجاهات رئيسية للإستقطابية وهذا فقط يكون الجزيء دائر متناظر .

١٣ – ٣ – ٢ – الطيوف الدورانية للجزيئات الخطية :

١ – سويات الطاقة :

تعطى سويات الطاقة الدورانية لجزيء خطي في تقريب الدائر القاسي بالعلاقة :

$$\frac{E}{hc} = F(J) = BJ(J+1) \qquad (١٣ - ٥٠)$$

B ثابت العطالة عند التوازن تعطي :

$$B = B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I^e}$$

٢ – قواعد الاصطفاء في حالة الإصدار والامتصاص :

a) – إذا كانت عزم ثنائي القطب الكهربائي الدائم معدوم فليس هناك طيف دوران وهي حالة كل الجـزيئات الخطية المتناظرة مثل (H_2 , O_2 , N_2) والجزيئات المتناظره (CO_2 , CS_2 , C_2H_2) .

b) – إذا كان لها عزم ثنائي قطب (موجة حسب oz) هناك طيف دوراني اصداري وامتصاصي وبالتالي نحصل على قواعد الاصطفاء من العلاقات :

$$\int_\tau \psi_i^* \cos (Xz)\, \psi_j \, d\tau \neq 0 \qquad (١٣ - ٥١)$$

$$\int_\tau \psi_i^* \cos (Yz)\, \psi_j \, d\tau \neq 0 \qquad (١٣ - ٥٢)$$

$$\int_\tau \psi_i^* \cos (Zz)\, \psi_j \, d\tau \neq 0 \qquad (١٣ - ٥٣)$$

العلاقات (١٣ – ٥١) و (١٣ – ٥٢) تؤديان إلى :

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{و} \quad \Delta M = \pm 1 \qquad (١٣ - ٥٤)$$

والعلاقة (١٣ – ٥٣) تعطى قاعدة الاصطفاء :

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{و} \quad \Delta M = 0 \qquad (١٣ - ٥٤)$$

سويات الطاقة لاتعتمد على العدد الكمي M وبالتالي فقاعدة الاصطفاء ستكون :

$$\Delta J = \pm 1$$

مثال :

إذا كان $\psi_{JH} = \psi_i$ فعندئذ :

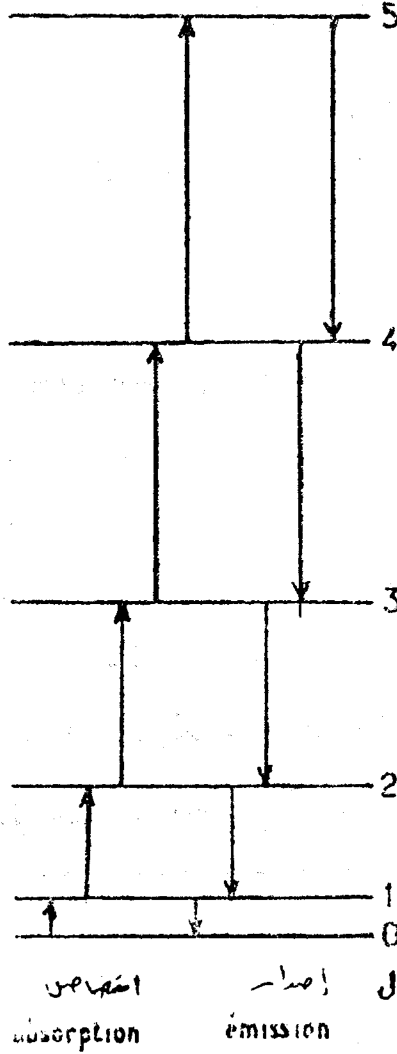
$$\cos (Z.z)\, \psi_{JM} = \sum_{J^*M^*} a_{JM}^{J^*M^*} \psi_{J^*M^*} \qquad (١٣ - ٥٥)$$

أو :

$$\cos(Zz)\,\psi_{JM} = a_{JM}^{J+1}\,\psi_{J+1,M} + a_{JM}^{z-1,M}\,\psi_{J-1,M} \quad (١٣ - ٥٦)$$

وهذه العلاقة تسمح بإيجاد قواعد الإصطفاء .

٣ - طيوف الإصدار والامتصاص :



شكل (١٣ - ١٤)

رأينا أن :

$$J' = J'' + 1$$

$$\Delta J = J' - J'' = 1$$

الانتقالات المسموح بالإصدار والامتصاص كما في الشكل (١٣ — ١٤) حيث الاعداد الموجية معطية بالعلاقة :

$$\sigma = F(J') - F(J'') = F(J+1) - F(J) \qquad (١٣ - ٥٨)$$

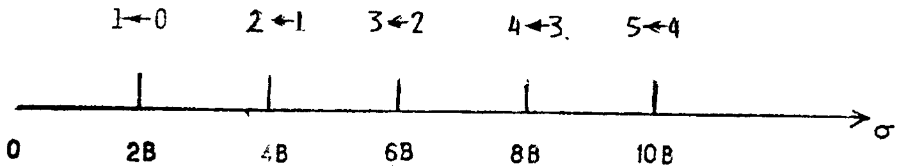
مع الأخذ بعين الإعتبار للعلاقة (١٣ — ٥٠) يصبح الحد الطيفي :

$$\sigma = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)$$

ومنه :

$$\sigma = 2B(J+1)$$

الشكل (١٣ — ١٥) يعطي مخطط طيف الامتصاص والدوران لجزيء خطي



شكل (١٣ — ١٥)

وهنا لابد من معرفة مرتبة B حتى يمكن تحديد مجال الطيف .

الجدول التالي يعطي بعض قيم الثابتة B بـ cm^{-1} :

(H_2)	: 59,3	(O_2)	: 1,44
(D_2)	: 29,9	**DCN**	: 1,21
HCl^{35}	: 10,3	(C_2H_2)	: 1.18
Co	: 1,92	N_2O	: 0.42

(N_2)	: 1,92		(CO_2)	: 0.39
NO	: 1,70		OCS	: 0.20
HCN	: 1.48		(CS_2)	: 0.11

في الجدول السابق الجزئيات التي تحتها خط لها طيف دوراني أما الأخرى فليس لها والجدول + السابق يحدد مجال الطيف هو الأشعة تحت الحمراء وكذلك الأمواج المكروية . الشكل (١٣ — ١٦) .

		Microondes أمواج مكروية		Infrarouge تحت الحمراء			
	100 cm	10 cm	1 cm	1000 μ	100 μ	10 μ	λ
	0,01	0.1	1	10	100	1000	σ (cm⁻¹)
	300	3000	30 000	300 000			ν (MHz)

λ طول الموجة ، σ العدد الموجي ، ν التردد

شكل (١٣ — ١٦)

٤ — قواعد الاصطفاء لتشتت رامان :

الجزيئات الخطية $(\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz})$ لها دائماً طيف رامان الدوراني . وقواعد الإصطفاء مرتبطة بالشرط :

$$\int_\tau \psi_i^* \cos(\Gamma \gamma) \cos(\Gamma \gamma) \psi_j \, d\tau \neq 0 \qquad (١٣ - ٥٩)$$

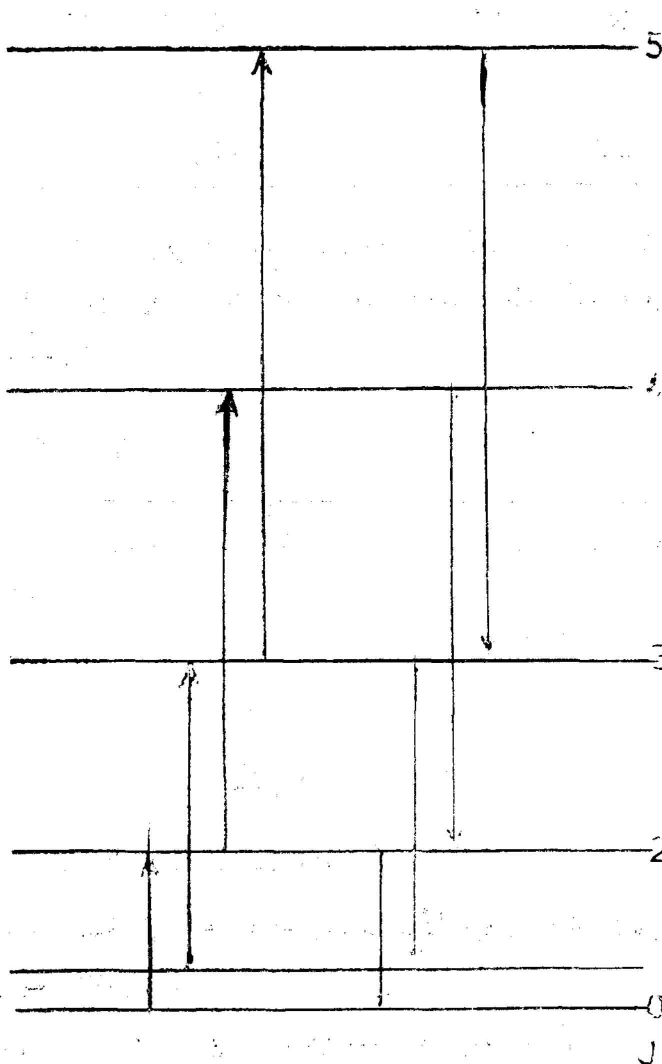
$$\Gamma, \Gamma' = X, Y, Z \qquad \gamma = x, y, z$$

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

والشروط الثلاثة يمكن أن تنخفض إلى واحد فقط في طيف رامان الدوراني :

$$\Delta J = 2 \qquad (١٣ - ٦٠)$$

الشكل (١٢ — ١٧) يعطي مخطط الإنتقالات المسموحة .



شكل (١٣ — ١٧)

ه — طيف تشتت رامان :

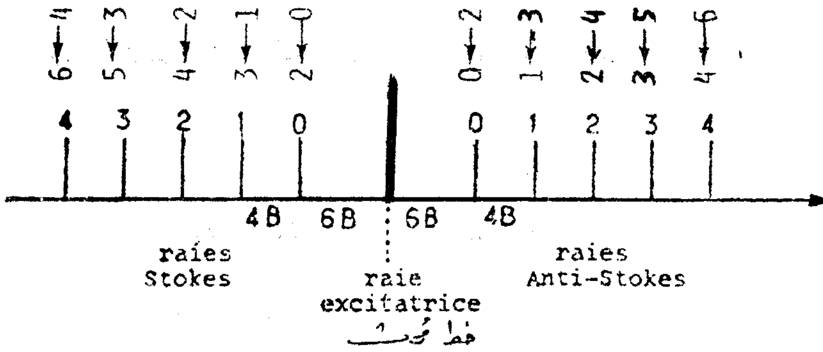
يعطي الإنزياح في العدد الموجي بعد الأخذ بعين الإعتبار لقواعد الاصطفاء في حالة تشتت رامان بالعلاقة التالية :

$$|\Delta \sigma| = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1 \qquad (١٣ - ٦١)$$

$$= B(4J+6)$$

$$|\Delta \sigma| = 4B\left(J + \frac{3}{2}\right) \qquad (١٣ - ٦٢)$$

والشكل (١٣ – ١٨) يعطي مخطط طيف تشتت رامان الدوراني حيث البعد بين خطين متعامدين 4B بينما بعد الخط الأول Stokes والخـــط الأول anti - Stoskes عن الخط المحث هو 6B .



شكل (١٣ – ١٨)

٦ ــ تأثير الفعل المتبادل بين الدوران والاهتزاز :

إن تأثير الفعل المتبادل بين الدوران والاهتزاز يظهر بفعلين :

a) ــ الثابتة B ليست الآن ثابتة العطالة عند التوازن بل هي ثابتة العطالة عند أخفض سوية اهتزازية أي :

$$B_o = B_e - \Delta B \qquad (١٣ - ٦٣)$$

وإن أخفض سوية اهتزازية هي :

$$E_v(0) = hcG(0) \approx hc \sum_s \frac{\omega_s d_s}{2} \qquad (١٣ - ٦٤)$$

وكما رأينا سابقاً فإن B_o يمكن أن تعتبر كأنها القيمة المتوسطة لثابتة العطالة :

$$B = \frac{h}{8 \pi^2 c I} \qquad (١٣ - ٦٥)$$

محسوبة على أخفض سوية اهتزازية .

b) — يظهر حد اضافي متناسب مع $J^2 (J + 1)^2$ في علاقة الحد الطيفي الدوراني والذي يكتب :

$$\frac{ER}{hc} = F(J) = B_o J (J + 1) - D J^2 (J + 1)^2 \qquad (١٣ - ٦٦)$$

الثابتة D موجبة . تعطى D من أجل جزيء ثنائي الذرة بالعلاقة :

$$D = \frac{4 B_e^3}{\omega^2} \quad (cm^{-1})$$

في هذه الحالة لم تعد الخطوط الطيفية الدورانية متساوية الأبعاد بل تتباعد بزيادة J .

وضع الخطوط الطيفية لطيف الامتصاص والإصدار :

باستخدام قاعدة الإصطفاء $\Delta J = + 1$ نجد الأعداد الموجية للخطوط في الإصدار والامتصاص :

$$\sigma = F (J + 1) - F (J)$$

$$\sigma = 2 B_o (J + 1) - 4 D (J + 1)^3 \qquad (١٣ - ٦٧)$$

وضع الخطوط الطيفية في تشتت رامان :

بإستخدام قاعدة الاصطفاء $\Delta J = 2$ عندئذ يمكن ايجـــاد انزياح العدد الموجي في تشتت رامان :

$$|\Delta \sigma| = \Gamma (J + 2) - F (J)$$

$$|\Delta \sigma| = (4 B_o - 6 D) (J + 3/2) - 8 D (J + 3/2)^3 \qquad (١٣ - ٦٨)$$

ثوابت الدورانية :

الجدول التالي يعطي بعض القيم B_e , B_o , ΔB , D مقدرة بـ cm^{-1}

	Be (cm^{-1})	B_o (cm^{-1})	$\Delta B = B_e - B_o$ (cm^{-1})	D (cm^{-1})
HCl^{35}	10,5923	10.4404	0.1519	5.305×10^{-4}
HCl^{37}	10,5764	10.4247	0.1517	5.300×10^{-4}
$C^{12} O_2^{16}$	0.391635	0.39021	0.00142	13.7×10^{-8}
$C^{13} O_2^{16}$	0.391635	0.390025	0.00138	13.7×10^{-8}

١٣ — ٤ الطيوف الاهتزازية الدورانية :

١٣ — ٤ — ١ — عموميات على الطيف الإهتزازي — الدوراني :

١ — الطاقة الإهتزازية — الدورانية :

a) — **التقريب الأول :** تكتب الطاقة الاهتزازيـــة الدورانية كمجموع للطاقـــة الإهتزازية والطاقة الدورانية . أي :

$$\frac{E_{VR}}{hc} = G + F$$

حيث G يعتمد فقط على العدد الكمي الاهتزازي فقط وكذلك F يعتمد على العدد الكمي الدوراني .

I) لعمل حساب أكثر دقة يجب اعتبار ومن البداية كامل الطاقة الإهتزازية الدورانية يمكن تلخيص خطوات الحساب :

— نكتب في البداية الطاقة الإهتزازية الدورانية في الميكانيك الكلاسيكي :

$$E_{VR} = T + V$$

الطاقة الحركية للإهتزاز والدوران يمكن وضعها تحت شكل مجموع .

$$T = T_V + T_R + T_I$$

T_I الطاقة الحركية للتأثير المتبادل اهتزاز — دوران ، ويمكن وضع الطاقة الكامنة تحت شكل سلسلة :

$$V = V_0 + V_1 + V_2 + \ldots$$

V_0 كمون هز توافقي :

– يمكن أيضاً أن نضع صيغة للهاملتون تحت شكـل سلسلة بالنسبة للاحـداثيات الطبيعية .

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \ldots$$

– باستخدام نظرية الاضطراب نوجد الطاقة الإهتزازية الدورانية تحت شكل نشر بسلسلة بالنسبة للاعداد الكمية الاهتزازية والدورانية :

$$E_{VR} = E_0 + E_1 + E_2 + \ldots$$

– من المريح دمج الحدود في السلسلة السابقة بشكل تكتب فيه :

$$\frac{E_{VR}}{hc} = G + F_v$$

حيث G الحد الطيفي الإهتزازي و F_v علاقة جديدة للحد الطيفي الدوراني تعتمد بنفس الوقت على الأعداد الكمية الدورانية والاعداد الكمية الاهتزازية .

٢ – قواعد الإصطفاء :

a) – **الإصدار والامتصاص** : حتى يكون هناك إنتقال بين i و j يجب أن يكون واحد من المركبات الثلاث m_{Γ}^{ij} غير معدوم أي :

$$m_{\Gamma}^{ij} = \int_{\tau} \psi_i^* M_{\Gamma} \psi_j \, d\tau \neq 0$$

$$\psi_i = \psi_i^v \psi_i^R$$

$$\psi_j = \psi_j^v \psi_j^R$$

يمكن التعبير عن مركبات عزم القطب الكهربائي على المحاور الثابتة كتابع لمركبات على المحاور المتحركة xyz بالعلاقة :

$$M_{\Gamma} = \sum_{\gamma = x\, y\, z} M_{\gamma} \cos(\Gamma, \gamma)$$

وبالتعويض بالعلاقة :

$$\int_{\tau_v \eta_R} \psi_i^{v*} \psi_i^{R*} M_{\gamma} \cos(\Gamma, \gamma) \psi_j^{v} \psi_j^{R} d\eta_v d\eta_R$$

حيث $d\eta_v$ متناسب مع $\pi_{s\sigma} dQ_{s\sigma}$ و $d\eta_R$ متناسب مع $d\theta\, d\psi\, d\varphi$ يمكن كتابة العلاقة الأخيرة بالشكل :

$$\int_{\eta_v} \psi_i^{v*} M_{\gamma} \psi_j^{v} d\eta_{A} \int_{\eta_R} \psi_i^{R*} \cos(\Gamma, \gamma) \psi_j^{R} d\eta_R$$

نلاحظ أنه يجب أن تحقق قاعدة الاصطفاء الإهتزازية الانتقالات الدورانية مسموحة عندما تتحقق قواعد الإصطفاء في حالة الدوران فقط .

b) — **تشتت رامان :** يكون الإنتقال مسموح في حالة الاهتزاز — الدوران بشرط أن تتحقق :

— قواعد الاصطفاء في حالة الاهتزاز كما في الفصل السابق .

— قواعد الاصطفاء في حالة الدوران والتي يتم الحصول عليها بأخذ استقطابية الإنتقال بدلاً من الاستقطابية الدائمة المأخوذة في حالة الدوران الصرف كما رأينا سابقاً .

١٣ — ٤ — ٢ — الطيوف الاهتزازية — الدورانية لجزيئات ثنائية الذرة :

١ — الطاقة الإهتزازية الدورانية : تعطى علاقة الحد الطيفي الاهتزازي والدوراني بـ

$$\frac{E_{VR}}{hc} = G(v) + F_v(J)$$

$$G(v) = \omega_o (v + ½) - \omega_e X_e (v + ½)^2$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D J^2 (J+1)^2$$

و :

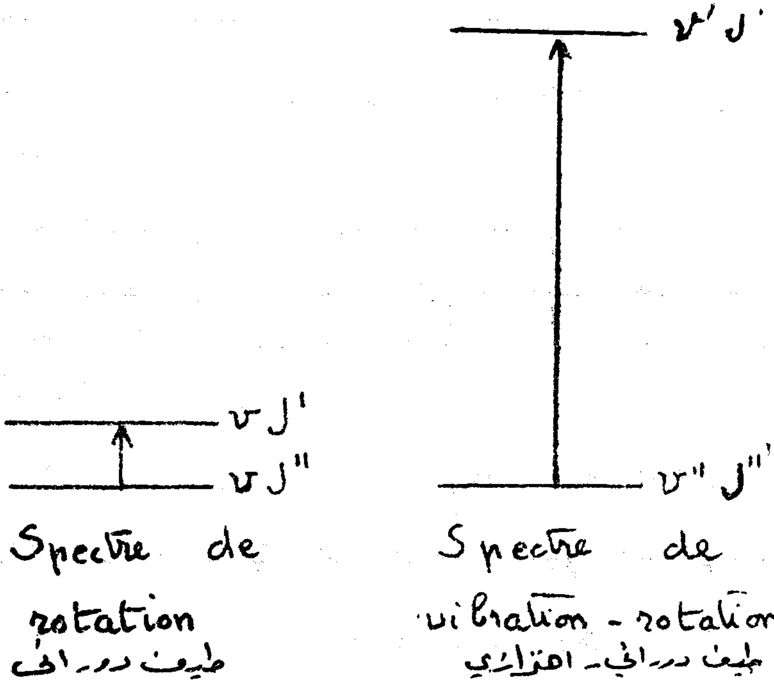
$$B_v = B_e - \alpha (v + 1/2)$$

حيث α تعرف تغير ثابت العطالة مع الإهتزاز . عند أخفض سوية اهتزازية $(v = 0)$ نجد :

$$B_o = B_e - (\alpha / 2)$$

٢ – قواعد الاصطفاء في الإصدار والإمتصاص :

a) – حتى يكون الإنتقال مسموح يجب أن يكون في البداية مسموح بقاعدة الإصطفاء الإهتزازية فمن أجل XY كل الإنتقالات الاهتزازية مسمو حة . وممنوعة في حالة X_2 . من بين الجزئيات ثنائية الذرة فقط الجزيئات ذات الذرات المتشابهه X_2 سيكون لها طيف اهتزازي – دوراني اصداري وامتصاص .



شكل (١٣ – ١٩)

b) — في حالة اهتزاز جزئية XY يوجد عزم الإنتقال الإهتزازي حسب oz . وقاعدة الاصطفاء الدورانية نحصل عليها من العلاقة :

$$\int_{\eta_R} \psi_i^{R*} \cos(\Gamma\ \gamma)\ \psi_j^R\ d\gamma_i \neq 0$$

$$\Delta J = \pm 1$$

والشكل (١٣ — ١٩) يعطي مخطط الإنتقال بين سويات الطاقة في هذه الحالة .

٣ — طيوف الإصدار والامتصاص :

من أجل كل انتقال اهتزازي نحصل على سلسلة خطوط طيفية اهتزازية — دورانية بصورة عامة ندعوها الأفرع . O , P , Q , R , S وهي مميزة بـ :

$$\Delta J = -2, -1, 0, +1 + 2$$

فالسلسلة المعرفة بـ $\Delta J = +1$ تدعى الفرع R والمعرفة $\Delta J = -1$ تدعى الفرع P —

الاعداد الموجية التابعة لهذا الفرعان تعطى بالعلاقتين :

$$P(J) = \frac{E'(J-1)}{hc} - \frac{E''(J)}{hc}$$

$$R(J) = \frac{E'(J+1)}{hc} - \frac{E''(J)}{hc}$$

حيث فرضنا أن $J = J''$. بتعويض في هاتين العلاقتين علاقة الحد الطيفي نجد :

$$\frac{E(J)}{hc} = G + B_v J(J+1) - D J^2 (J+1)^2$$

تصبح :

$$P(J) = \sigma_0 - (B' + B'') J + (B' - B'') J^2 + 4 D J^3$$

$$R(J) = \sigma_0 + 2 B' - 4 D + (3 B' - B'' - 12 D) J$$

$$+ (B' - B'' - 12 D) J^2 - 4 D J^3$$

حيث :

$$\sigma_0 = G' - G''$$

ترمز لمركز قطاع الاهتزاز ــ الدوران . إذا أهملنا تأثير تشويه الطرد المركزي (D=0) تصبح المعادلات السابقة بالشكل :

$$P(J) \approx \sigma_0 - (B' - B'')\ J + (B' - B'')\ J^2$$

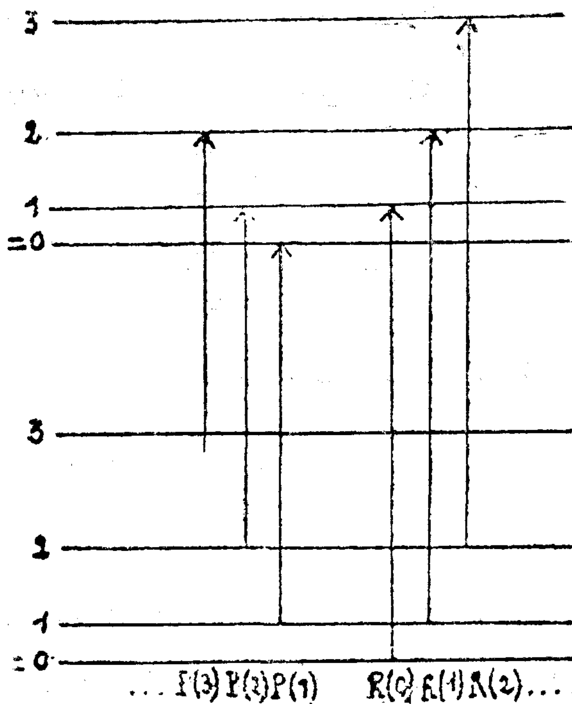
$$R(J) \approx \sigma_0 + 2\,B' + (3\,B' - B'')\ J + (B' - B'')\ J^4$$

ومن الممكن أن نكتب المعادلتان تحت شكل واحد :

$$\sigma = \sigma_0 + (B' + B'')\ m + (B' - B'')\ m^2$$

مع : $m = -J$ من أجل الفرع P

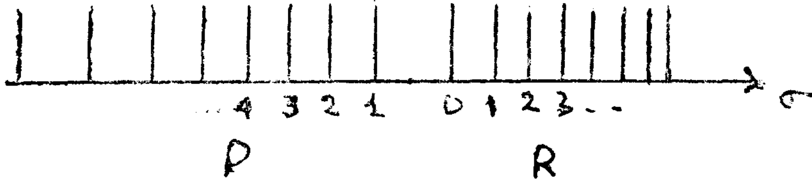
$m = J + 1$ من أجل الفرع R



الشكل (١٣ ــ ٢٠)

الإنتقالات الاهتزازية – الدورانية (1) R (0) , R و ... (2) P (1) , P تعطى على الشكل (١٣ – ٢٠) ومن المهم ملاحظة بأنه لايوجد خط طيفي P (0)

والشكل (١٣ – ٢١) يبين كيف تتراص الخطوط الطيفية أكثر فأكثر في الفرع R وأن الخطوط الطيفية تتراص أقل فأقل من الفرع P .



شكل (١٣ – ٢١)

٤ – طيوف رامان

الجزئيات ثنائية الذرة متشابهة أو غير متشابهة الذرات لها طيف تشتت رامان اهتزازي – دوراني .



المراجع الأجنبية

1 – A. MESSIAH , *Mécanique* (Dunod) . Paris , 1972 .

2 – L. LANDAU et E. LIFCHITZ , *Physique* , tome III (Editicns ûir) . Mcsccu, 1967

3 – L. I. SCHIFF , ! *Quantum Mechanics* (Mc Graw Hill) . New York , 1968 .

4 – P. A. M. DIRAC , *The principles of Quantum Mechanics* (Clarendon Press) . Oxford , 1958 .

5 – S. I. TOMONAGA , *Quantum Mechanics* (North Holland Publishing Company) Amsterdam , 1962 .

6 – A. S. DAVYDOV , *Quantum Mechanics* (Pergamon Press) . Oxford, 1965 .

7 – D. J 7 – D. I. BLOKHINTSEV, *Mécanique* (Mosson) . Paris, 1967 .

8 – R. P. FEYNMAN , *Vectuses on physics,* tome III : *Quantum Mechanics* (Addison Wesley Publishing Company) , 1965 .

9 – E. BERTEIN , *Bases de lìélectronique quantique* (Eyrolles) . Paris, 1965 .

10 – J. SALMON et GERVAT , *Mécanique quantique* (Masson) . Paris, 1968 .

11 – J. BARRIOL , *Eléments de mécanique quantique* (Massen) . Paris, 1966 .

12 – D. TER HAAR , *Selected Problems in Quantum Mechanics* (Infoscarch Otd.). Londres, 1964

13 – H. MARGENAU et G . M . MURRPHY , *The Mathematics of Physicsand Chemistsy* Van Nostrand (Co). Princeton, 1964 .

14 – P. T. MATTHEWS , *Introduction* a *la mécanique quantique* (Dunod) . Paris , 1970 .

15 – N. F. MOTT, *Elementasy quantum mechnics* (The QW ykeham Science Series) . Londres , 1972 .

16 – C. Cohen - Tannoudji, mécanique quantique (S, II) Hermann (1973) .

17 – E. U. condon the Therory of atomic spectra combridge University press (1977) .

18 – J. F Cormwell , gruup theory and electronice energy bondsinsclids , North - Holland publishing company London (1969) .

دليل المصطلحات العلمية

عربي ـ فرنسي

— A —

Absorption de lumière	امتصاص الضوء
(probabilité d')	احتمال الامتصاص
Approximation (methodes d')	طرق التقريب
Atome (s)	ذرة
alcalins	ذرات قلوية
d'Argon	ذرة الأرغون
de Bore	ذرة البور
de deutérium	ذرة الديتريوم
d'helium	الهليوم
d'hydrogéne	الهيدروجين
(instabilité des)	عدم استقرار الذرة
libre (niveaux de l')	مستوى الذرة الحرة
mésique	
Avogadro (nombre d')	عدد آفوكادرو

— B —

Balmer	بالمـــر
(Pormule de)	علاقة بالمر
Barriere de potentiel	حاجز كمون
rectongulaire	حاجز كمون مستطيل

Base :	قاعدة
(changement de)	تغير القاعدة
continue	قاعدة مستمرة
orthonormée conpléte	قاعدة متنامده كامله
propre d'un operateur hermitique	قاعدة خاصة لمؤثر هرميّي
Bessel (equation de)	معادلة بيسل
Bohr	بـــور
(magnéton de)	(ماغنيتون) مغناتون بور
(postulats de)	فرضية بور
(rayon de)	نصف قطر بور
Sommerfeld (mécanique de)	ميكانيك بور سومرفيلد
Boltzman	بولتزمان
(constante k de)	ثابت بولتزمان
Born (approximaticn de)	تقريب بورن
Bosons	بوزونات
Bra	بـــرا

— C —

Capture	يأسر
Chaleur (s) spécifique (s)	حرارة نوعية
(congelation)	حرارة التجمد
Champ central (particule dans un)	جزيئة في حقل مركزي
électromagnétique	حقل كهرمغناطيسي
Commutateur	متبـــادل
Commutation	تبـــادل
relationsfondametales	علاقات التبادل الأساسية
du moment cinétique	تبادل العزم الحركي
Confiquration	هيئة تشكيل (بنيه)

fondamentale de l'helium	البنية الأساسية للهليوم
exciteé de l'helium	البنية المثارة للهليوم
constante du mouvement	ثابتة الحركة
Coordonné (s) d'une particule	احداثيات جزئية
généralisées	احداثيات معممه
Corps noiv	جسم أسود
Couche saturée	مدار مشبع
Courant de probabilité	تيار الإحتمال

— D —

Degenerescence	توالد — تحلل
coulambienne	تحلل كولوني
Degrée (s) de lilbrté	درجة الحرية
(energie associée à un)	طاقة مرافقة للدرجة
Demi- puits de potentiel	نصف بئر كمون
Densité spectrale	كثافة طيفية
d'une fanction aléatoire	كثافة طيفية لتابع عشوائي
energteique du corps noir	كثافة طيفية طاقيه لجسم أسود
Diffraction électroniquc	انعراج الكتروني
diffusion	انتشـــار
aux très faibles vitesses	التشتت عند سرعات ضعيفة
élastique	تشتت مرن
par une sphére dure	التشتت بكرة صلبة
Dirac	ديراك
(founction de)	تابع ديراك
(formalisme de)	شكلية ديراك
Discontinuité de potentiel	عدم استمرارية الكمون
Dispersion	تشتت انتشار

Doppler (effet)	مفعول دوبلر
Dualité onde corpuscule	ازدواجية موجية جسيم
Dynamique relativiste	تحريك نسبوي

— E —

Echange	تبادل
Ecrani	حجب
constante d'	ثابت الحجب
(effet d')	مفعول الحجب
Einstein	اينشتاين
Electron (systéme de deux)	مجموعة بإلكترونين
Emisson de liumiere	اصدار الضوء
probabilité d'emission	احتمال الإصدار
Energie	
cinétique (opérateur)	مؤثر الطاقة الحركية
potentiel (opérateur)	مؤثر الطاقة الكامنة
Equipartion (théoréme d')	نظمية التوزيع المتساوي
Espace	فضاء
à infinité continue de dimension	فضاء ببعد لانهائي مستمر
des phases	فضاء الأطوار
linéaire fonctionnel	فضاء خطي تابعي
vectoriel	فضاء شعاعي
Etat	حالة
lié	حالة مرتبطة
non dlié	حالة غير مرتبطة
proper (d'une variable dynamique)	حالة خاصة لتحول ديناميكي
stationnaire	حالة مستقرة
Etat dynamiquei	

(quantique)	حالة ديناميكية كمية
dependant du temps	حالة ديناميكية متعلقة بالزمن
Evolution :	
(equation d')	علاقة التطور
Excité (niveau)	مستوى مثار

— F —

Fermeture (relation de)	علاقة الإنغلاق
Fermions	فيرميونات
Fonction aléatoire	تابع عشوائي
ergodique	
stationnaire	تابع عشوائي مستقر
Fonctions :	
de correlaticn	توابع الإرتباط
de distribution d'une variable alaétoire	تابع توزيع لمتحول عشوائي
d'onde	توابع موجية
antisymétrique	تابع غير متناظر
symétrique	تابع متناظر
generatrice	تابع مولد
propre	تابع خاص
spherique	توابع كروية
Fondamental (niveau)	سوية أساسية
Forier (transformation de)	تحويلة فورية

— G —

Group :	زمرة
des permutations	زمرة التبديلات
des ratation	زمر الدورانات
(théorie de)	نظرية الزمر

— H —

Hamilton (equaticn) d'	معادلة هاملتون
Hormoniques sphérique	الهرمونات الكروية
Hermite (polynomes d')	كثيرات حدود هرميت

— I —

Incertitude (principe et relaticns d')	مبدأ وعلاقة عدم التعين
Indiscernabilité	عدم التمايز
Integrale coulambienne	تكامل كولوني
d'echange	تكامل كولوني تبادلي
Inonisation (potontiel d')	كمون التأين

— K —

Ket	كيت

— L —

Landé (pormule de)	علاقة لانده
Largure des raies	عرض الخطوط
Legendre (polymnomes de)	كثيرات حدود ليجندر
Lyman (série de)	سلسلة ليمان

— M —

Masse reduite	كتلة مختزلة
Méson	ميزون
Molécule	جزيئه
diatomique	جزئية ثنائية الذرة
Moment (s)	عزم
cinétique	عزم حركي
orbitaux	عزم مداري

(quanification du)	تكميم العزم
(valeur propre du)	القيمة الخاصة للعزم
dipolaire électrique d'yn atome	عزم ثنائي القطب الكهربائي للذرة
magnétique	عزم مغناطيسي
Multiplicité	تعدديـــة

— N —

Niveaux :	
(multiplicité des)	تعددية السويات
(population des)	اسكان السويات
Nombre quantique	عدد كمي
magnétique de spin	عدد كمي مغناطيسي للسبين

— O —

onde :	موجـــه
associé de De Broglu	الموجة المرافقة لدبروغلي
(equation d')	المعادلة الموجية
(paquet d')	حزمة الموجه
partielle	موجة جزئية
plan	موجة مستوية
Operateur (s)	مؤثر
adjoint	مؤثر مرافق
angulaire	مؤثر زاوي
d'evolution	مؤثر التطور
filtre sur un fanction	مؤثر مرشح على تابع
hermitique	مؤثر هرميتي
identité	مؤثر المطابقة
inverse	مؤثر العكس

lineaire	مؤثر خطي
scalaire	مؤثر سلمي
vectoriel	مؤثر شعاعي
orthogonalité (conditions d')	شروط التعامد
oscillateur	هزاز
anharmonique	هزاز لاتوافقي

— P —

Parité	تماثل (زوجيه)
des fonctions spheriques	تماثل التوابع الكروية
(operateur)	مؤثر التماثل
Paroi réféchsante	حاجز عاكس
Pauli	
(malrices de)	مصفوفات باولي
(principe de)	مبدأ باولي
Permutaticn :	
(operateur)	مؤثر التبديل
Perturbation	
dependant du temps	إضطراب تابع للزمن
stationnaires	إضطراب مستقر
Polairisation	استقطاب
Polynomes orthogcnaux	كثيرات حدود متعامده
Potentiel	
centrifuge	كمون طرد مركزي
evante	كمون محجوب
Principe :	
de decompositicn spectrale	مبدأ التحليل الطيفي
Probabilité de presence	احتمال الوجود

Produit	
scalaire	جداء سلمي
Projecteur	اسقاط
Puite de potentiel	
parabolique	بئر كمون قطعي
symétrique	بئر كمون متناظر

— Q —

Quantité de monvement	كمية الحركة
(operateur)	مؤثر كمية الحركة
Quantificaticn !	تكميم
de l'energie	تكميم الطاقة

— R —

Rdiale (fonction d'onde)	تابع الموجه القطري
Radioactivité	نشاط إشعاعي
Raies permises et raies interdites	خطوط مسموحة وخطوط ممنوعة
Regle (s)	
de selection	قواعد الإصطفاء
d'or de Fermi	قاعدة الذهب لفرمي
Représentative	
d'un operateur	تمثيل مؤثر
scalaire	تمثيل سلمي
vectoriel	تمثيل شعاعي
Resonance	طنين
Rotateur lineaire rigide	دوران خطي قاسي
Rotations des etats	دوران الحالات

— S —

Section efficace	المقطع العرضي الفعال
differentieile	المقطع العرضي التفاضلي
total	المقطع العرضي الفعال الكلي
Slater (déterminant de)	معينة سلاتر
Sous - eopace propre	فضاء جزئي خاص
Spin d'une particu'e	سبين جزئية
Spin orbite (couplage)	ارتباط سبين مدار
Superpotion lineaire des etats	تناضد خطي للحالات
Symboles spectroscopique	رموز طيفية

— T —

Temps de corrèlaticn	زمن الإرتباط
Termes atomiques	حدود ذرية
Transitions	
induites	انتقالات محثه
spontanées	انتقالات ذاتي
Transparence d'une barrier	شفافية حاجز
Tunnel (effet)	المفعول النطقي

— V —

Valeur (s)	
mayenne (s)	القيمة الوسطى
propre d'un Hamiltonien	القيمة الخاصة للهاملتون
d'une variable dynamique	القيمة لمتحول ديناميكي
Vეriable (s)	
simultanement mesurables	متحولات قابلة للقياس بنفس الوقت
Variations (méthode des)	طريقة التغيرات

Vecteur (s) propre	شعاع خاص
Vitesse :	
de groupe d'une onde	سرعة المجموعة لموجة
de phase d'une onde	سرعة الطور لموجة

— **W** —

Wien (loi de)	قانون واين

— **Z** —

Zeeman (effet)	مفعول زيمان



الفهرس

الموضوع	الصفحة
المقدمة	٣

الباب الأول

الفيزياء الذرية

الفصل الأول

المواضيع الأساسية لعلم الطيوف	٧
سويات الطاقة والانتقالات (الخطوط الطيفية)	٨
أنواع الاثارة	١١
المنظومات البصرية	١٥
طرق الكشف عن الاشعاع	١٧

الفصل الثاني

حركة الكترون بدون سبين ضمن كمون مركزي (دراسة كوانتيه)	١٩
معادلة شرودينغر	٢٠
احتمال وجود الالكترون ضمن ذرة هيدروجينية	٣١
حالة كمون مركزي غير كولوني	٣٥

الفصل الثالث

تقريب الالكترونات المستقلة في كمون مركزي
(التشكيلات الالكترونية) ٤٣

مستويات الطاقة لمجموعة ذات N الكترون مستقل ضمن كمون مركزي ٤٦
مبدأ باولي ٤٨
العدد الأعظمي للالكترونات المتعلقة بطبقة — أو بطبقة جزئية ٤٩

الفصل الرابع

العزوم الحركية وتعدد مستويات الطاقة ٥٧

مركبات العزوم الحركية ٥٨
تحديدات لورنتز لمركبات الحقل ٦٠
مبدأ حساب سويات الطاقة للذرات المتعددة الالكترونات ٦٦
الحدود الطيفية ٧٠
تحديد العزوم الحركية وتعداد مستويات الطاقة المختلفة للتشكيل الالكتروني ٧٣
قواعد هوند ٧٧

الفصل الخامس

أطياف المنظومات الذرية بالكترون وبالكترونين ٨١

نظرية الاشعاع الكمية ٨١
الامتصاص والاصدار الكمية ٨٤
حساب معاملات انشتاين ٩٠
قواعد الاصطفاء ٩٣
ذرات بالكترونين ٩٨
الارتباط بين العزوم الجزئية والنموذج الشعاعي ٩٩
قاعدة مجال لانده ١١٠
مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين — البنية الناعمة للخطوط ١١٥

العزوم الحركية المتعلقة بمختلف المستويات ١٢٣

الفصـــل السادس

المغناطيسية الذرية — مفعول زيمان وباشن — باك ١٢٩

هاملتونيان جزئية مشحونة بوجود حقل كهرمغناطيسي ١٣٣
الهاملتونيات بوجود حقل مغناطيسي ثابت ومنتظم ١٣٧
نظرية تمثيل المؤثرات السلمية والشعاعية — وجود عامل لانده g ١٤١
مفعول زيمان الموصوف بالنموذج الشعاعي ١٥٢
مفعول باشن باك في حقل قوي — حالة حقول متوسطة ١٥٥
مفعول زيمان وباشن باك لذرات ذات الكترونين ١٦١

الفصل السابع ١٧٧

النواة وفيزياء الذرة ١٧٧

النواة — العزم المغناطيسي — العزم الحركي ١٧٨
العزم الحركي والعزم المغناطيسي للأنوية ١٨١
التأثيرات المتبادلة المغناطيسية بين النواة والالكترونات حسب
ثابتة البنية الفوق ناعمـــة ١٨٨
المغناطيسية لذرة تملك سبين نووي ١٩٥
(مفعول زيمان ومفعول باك — غودسمت)
الاضطراب W المعتمد على الحقل المغناطيسي ١٩٦
مخططات الطاقة في مناطق الحقول المتوسطة ٢٠١
العزوم المغناطيسية الفعالة

الفصـــل الثامن

نظريـــة الاشعاع ٢٠٣

النظرية الكهرمغناطيسية الكلاسيكية ٢٠٥

شعاع ثنائي قطب مهتز ٢٠٧
تطبيق في حالة الكترون مرتبط بصوورة مرنة ٢١٢
العزوم المتعددة الأقطاب ٢١٨
حالة شحن متحركة — العزوم المتعددة الأقطاب المغناطيسية ٢٢٢
حساب الحتمل المغناطيسي المتولد عن مجموعة من الشحن ٢٢٣
دراسة خاصة للعزم رباعي الأقطاب الكهربائي ٢٢٧

الباب الثاني

الفيزياء الجزيئية والطيوف الجزيئية

الفصل التاسع

نظرية الزمر ٢٣٩

تمثيل الزمرة ٢٤٤
تعريف الأومورفيس ٢٤٦
نظرية التعامد العظمى ٢٥٤

الفصل العاشر

فصل حركة الالكترونات والأنوية ٢٧٣

نظرية بورن أوبنهايمر ٢٧٦
الحدود الالكترونية الجزيئية ٢٨٠
الربط بين الحدود الجزئية والحدود الذرية ٢٨٦
أنواع التناظر للحالات الالكترونية ٢٩١
استقرار الحالات الالكترونية — الرابطة الكيميائية ٣٠٠

الفصل الحادي عشر

سويات الطاقة الاهتزازية لجزيئة ثنائية الذرة ٣١٣

الهزاز اللاتوافقي ٣١٦

الطاقة الكامنة ٣٢٢
علاقة الطاقة الاهتزازية (الكلاسيكية) كتابع للاحداثيات الطبيعية ٣٣١
السويات الاهتزازية للجزيئات المتعددة الذرات ٣٣٦
الهزاز التوافقي ثنائي الأبعاد ٣٣٧
الحدود الطيفية الاهتزازية ٣٤٠

الفصل الثاني عشـــر

السويات الدورانية للجزيئات ٣٤٩

طاقة الدائر القاسي في الميكانيك الكلاسيكي ٣٥٤
طاقة الدائرون القاسيون في ميكانياك الكم ٣٥٦
مخططات سويات الطاقة الدورانية ٣٦٢
تأثير الفصل المتبادل بين الدوران والاهتزاز ٣٦٤

الفصل الثالث عشـــر

التأثير المتبادل بين الجزيئات والاشعاع الكهرطيسي
(الطيـــوف الجـــزئية) ٣٦٩

قواعد الاصطفاء والشدة ٣٧٠
تشتت رامان ٣٧٢
الطيوف الاهتزازية ٣٧٣
قواعد الاصطفاء للاصدار وللإمتصاص ٣٧٤
قواعد الاصطفاء من أجل تشتت رامان ٣٧٦
الانتقالات الساخنة (الحاره) ٣٨٠
الطيوف الاهتزازية للجزيئات المتعددة الذرات ٣٨٣
قواعد الاصطفاء
الطيوف الدورانية ٣٨٩
الطيوف الدورانية للجزيئات الخطية ٣٩٣

وضع الخطوط الطيفية لطيف الامتصاص والاصدار	٤٠٠
الطيوف الاهتزازية الدورانية	٤٠١
المراجع الأجنبية .	٤٠٩
دليل المصطلحات العلمية	١١٤
الفهـــــرس	٤٢٣

